На правах рукописи

Ахметов Кайрат Телектесович

ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ БОГАТЫХ ХРОМОВЫХ РУД

05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)») на кафедре пирометаллургических и литейных технологий.

Научный руководитель – Рощин Василий Ефимович, доктор технических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

Жучков Владимир Иванович, доктор технических наук, профессор. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМет УрО РАН), главный научный сотрудник.

Акимов Евгений Николаевич, кандидат технических наук. ПАО «Уральская кузница», ведущий инженер исследовательского технологического центра

Ведущая организация: Общество с ограниченной ответственностью новые перспективные продукты Технология (ООО НПП Технология), г. Челябинск.

Защита диссертации состоится 25 октября 2017 г. в 16:00 в ауд. 1001 главного учебного корпуса на заседании диссертационного совета Д212.298.01 при Южно-Уральском государственном университете **по адресу**: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет. Тел. (351) 267-91-23, факс (351) 267-92-28, e-mail: roshchinve@susu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)». Объявление о защите, диссертация и автореферат размещены в сети Интернет по адресу: https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229801/ahmetov-kayrat-telektecovich

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доцент, к.т.н. Шабурова Наталия Александровна

ОБЩАЯ ХАРАТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Предварительное твердофазное восстановление металлов из оксидов хромовых руд является относительно новым направлением развития технологий производства углеродистого феррохрома. Использование предварительно металлизованных материалов позволяет существенно снизить удельный расход электроэнергии, уменьшить расход дорогостоящих восстановителей (кокса и антрацита), увеличить производительность печей, вовлекать в переработку некондиционные материалы. Однако для правильной организации твердофазного предвосстановления необходимо иметь четкие представления о процессах взаимодействия углерода с оксидами руд и механизме образовании сплава хром-железо в твердом состоянии.

Данная работа является продолжением работ, выполняемых в Южно-Уральском государственном университете по изучению механизма твердофазного восстановления и развитию теории восстановления. В частности, механизму твердофазного карботермического восстановления металлов из комплексных руд, в том числе хромитовых, была посвящена диссертация на соискание степени доктора технических наук А.В. Рощина. Он экспериментально установил, что в комплексных рудах выделение восстановленных металлов возможно не только в точках контакта твердых реагентов – углерода восстановителя и оксидов руды, но и в объеме кусков руды на значительном расстоянии от места взаимодействия реагентов. В результате был обоснован электрохимический механизм восстановления, при котором происходит обмен электронами между восстановителем и катионами восстанавливаемых металлов в оксидной фазе, а распространение восстановительного процесса в объеме кусков руды определяется условиями движения зарядов в оксиде.

Однако была исследована, по-существу, лишь начальная стадия карботермического восстановления металлов в хромовых рудах. При этом объектом исследования были относительно старые, сильно метаморфизованные, а потому бедные вкрапленные уральские хромовые руды, в которых ключевую роль в передаче электронов от восстановителя к катионам восстанавливаемого металла внутри зерен шпинелида выполняли прослойки силикатных фаз, заполняющих трещины в зернах шпинелида.

Объектом исследования в данной работе являются кемпирсайские хромовые руды, из которых производится феррохром на Актюбинском заводе ферросплавов. Это более молодые в геологическом отношении, менее метаморфизованные и более богатые руды. Они представлены почти неизмененными первичными зернами шпинелидов, в которых практически отсутствуют трещины и силикатные прослойки. Отсутствие ионных проводников в виде прослоек силикатных фаз не может существенным образом не отразиться на характере распространения зарядов и восстановительного процесса по объему зерен шпинелидов. Исследование особенностей процесса восстановления металлов в этих рудах является актуальным.

Степень разработанности темы исследования. Восстановление металлов углеродсодержащими материалами (коксом, полукоксом, антрацитом) является одним из наиболее приоритетных направлений в области производства ферросплавов. Однако, несмотря на описываемые в литературе разные схемы восстановления (оксид-сублимационная, газокарбидная, контактная, диссоциативная, абсорбционно-автокаталитическая) механизм твердофазного карботермического восстановления остается все еще недостаточно изученным. Приоритетной является электрохимическая схема восстановления, наиболее полно разработанная для относительно старых хромовых руд уральских месторождений, в которых восстановление металлов распространяется по прожилкам силикатных фаз.

В диссертации впервые ***разработан*** механизм и ***исследована*** последовательность восстановления металлов и образования карбидов в комплексных оксидах кемпирсайских богатых хромовых руд, в которых практически отсутствуют силикатные прослойки. Отличительной особенностью процесса восстановления в богатых рудах по сравнению с бедными сильно метарморфизированными и вкрапленными является образование на поверхности зерен хромшпинелидов карбидной оболочки. Образование карбидных оболочек приводит к блокированию процесса восстановления и растворению в оксиде ранее выделившейся в объеме хромшпинелида металлической фазы с выделением комплексных карбидов на поверхности.

Растворение металлов в оксидной фазе является окислительным процессом. Таким образом, в восстановительных условиях в богатых хромовых рудах одновременно протекают два процесса: удаление кислорода с восстановлением металлов (восстановительный процесс) и образование карбидов с извлечением восстановленных металлов (окислительный процесс). Оба процесса имеют общую электрохимическую основу и реализуются в результате работы двух встречных концентрационных электрохимических элементов (один – по кислороду, второй – по карбидообразующим металлом) с общим твердым электролитом, в качестве которого выступает силикатная фаза.

На основе выявленных особенностей твердофазного восстановления и карбидообразования предложена схема переработки мелкой хромовой руды без предварительного окускования с твердофазным восстановлением и последующим жидкофазным разделением на металл и шлак.

Цель и задачи исследования. Исходя из особенностей кемпирсайских хромовых руд, целью работы является уточнение механизма и последовательности процессов твердофазного карботермического восстановления металлов и образования карбидов при предварительной металлизации богатых хромовых руд.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. экспериментально исследовать процессы твердофазного взаимодействия углеродистого восстановителя с зернами хромшпинелидов богатых хромовых руд;

2. выявить особенности восстановления металлов и образования карбидов в зернах хромшпинелидов богатых хромовых руд;

3. теоретически описать механизм восстановления металлов и образования карбидов в зернах хромшпинелидов богатых руд;

4. теоретически обосновать и экспериментально подтвердить возможность ускорения процессов образования углеродистого феррохрома при твердофазном взаимодействии углеродсодержащего восстановителя с зернами хромшпинелидов богатых руд;

5. показать возможность и эффективность практической реализации предлагаемых решений при производстве углеродистого феррохрома.

Научная новизна:

- получены экспериментальные данные, убедительно подтверждающие параллельное и одновременное восстановлениие железа и хрома углеродом в кристаллической решетке хромовой шпинели при карботермическом получении феррохрома;
- впервые надежно установлена последовательность протекания реакций – экспериментально подтвержден первичный характер восстановления металлов с образованием безуглеродистого сплава и вторичный – реакций образования карбидов с формированием углеродистого феррохрома;

• впервые теоретически обоснован и экспериментально подтвержден окислительный характер реакций образования карбидов;

• впервые выявлена роль силикатной фазы как общей токопроводящей мембраны в электрохимических концентрационных элементах при восстановлении и окислении (образовании карби дов) хрома и железа.

Практическая значимость работы:

Из выявленных особенностей механизма восстановления металлов в богатых хромовых рудах вытекает следующая практическая значимость работы:

• использование рудной мелочи без предварительного окускования;

• ускорение процесса формирования углеродистого феррохрома путем нанесения искусственной силикатной оболочки на поверхность частиц богатой руды;

• возможность использования энергетических углей в качестве восстановителя вместо дорогостоящих кокса, полукокса, спецкокса, антрацита и др.;

• увеличение производительности печи и повышение технико-экономических показателей производства углеродистого феррохрома по сравнению с традиционной технологией.

Личный вклад автора заключается в постановке задач и выполнении экспериментальной работы по твердофазному восстановлению металлов из оксидов богатых хромовых, исследовании состава образующихся в процессе карботермического восстановления металлических и неметаллических фаз, выявление количественного изменения кристаллохимических превращений восстановителя, а также смеси восстановителя с хромовой рудой, оценке и обобщении результатов экспериментов, составлении материального баланса выплавки углеродистого феррохрома двухстадийным методом, оценке технико-экономических показателей производства углеродистого феррохрома по предлагаемой технологии.

Положения, выносимые за защиту.

1. результаты экспериментального исследования одновременного восстановления железа и хрома в комплесных соединениях хромшпинелидов;
2. механизм восстановления железа и хрома с образованием безуглеродистого сплава Fe-Cr в объеме оксидной фазы вкрапленных кристаллов хромовой шпинели;
3. механизм образования карбидов железа и хрома на поверхности рудных частиц;
4. практические рекомендации по ускорению процессов восстановления металлов в объеме оксидной фазы и образования карбидов на поверхности рудных частиц.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность механизма твердофазного восстановления металлов из комплексных оксидов богатых хромовых руд, а также механизм карбидобразование впервые обоснованы теоретически и подтверждены экспериментально.

Достоверность результатов подтверждена комплексом исследований количественного и качественного состава фаз, результатами количественного описания кристаллолохимических превращений с использованием современных аттестованных методик и проверенных средств измерений. Полученные результаты экспериментов согласуются с результатами экспериментов других исследований, теоритетические обобщения не противоречат фундаментальным положениям физики и химии твердого тела.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на 5 международных конференциях: Proceedings of the thirteenth international ferroalloys congress (Алматы, 2013). XV и XVI международных научных конференциях «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2013; Магнигорск, 2015), VI и VII международном промышлен-

ном форуме «Уральская промышленно-экономическая неделя» (Челябинск, 2014 и 2016). Пятая научная конференция аспирантов и докторантов ЮУрГУ (Челябинск, 2013), VIII молодежная научно-техническая конференция ERG «Молодежь – будущее компании» (Актобе, 2015).

Публикации по теме диссертации. Результаты работы представлены в 8 печатных работах, в том числе 5 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка литературы (123 наименования). Работа изложена на 127 страницах, включая 34 рисунков, 8 таблиц и 5 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель работы и задачи исследования, описаны методология и методы исследования, приведена научная новизна исследованной работы, показаны практическая и теоретическая значимость работы, отмечены основные положения, выносимые на защиту, раскрыты степени достоверности результатов исследований.

В первой главе на основе обзора литературных данных показаны роль предварительного восстановления железа и хрома из оксидов хромовых руд при производстве углеродистого феррохрома. Рассмотрены общие представления о механизме твердофазного восстановления металлов из оксидов (контактная, диссоциативная, адсорбционно-автокаталитическая, газокарбидная оксид-сублимационная схемы восстановления). Представлены теоосновные существующие положения положения механизма восстановления железа и хрома из оксидов хромовых руд при производстве углеродистого феррохрома, а также обобществлены основные теоретические положения селективного восстановления железа и хрома в кристаллической решетке оксидов бедных хромовых руд.

Во второй главе приведены объекты и методы исследования хромовых руд. Показаны результаты дериватографических исследований восстановителя угля в защитной среде и в атмосфере воздуха, а также смеси восстановителя с хромовой рудой для определения температуры начала восстановления железа и хрома из оксидов богатых хромовых руд. Разработано методика проведения экспериментов, а также установлены параметры карботермического восстановления (температура и время изотермической выдержки) для хромовых руд размеров 0…3 мм. На основе полученных результатов, приведены обсуждения и заключение по второй главе.

В качестве объекта исследования механизма и последовательности восстановления металлов в феррихромпикотите были использованы богатые хромовые руды кемпирсайского месторождения размером 0…3 мм (рис. 1). Согласно результатам микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов хромовые руды состоят из зерен хромшпинелида $(Fe,Mg)(Fe,Al,Cr)_2O_4$ и цементирующей пустой породы в виде силикатной фазы $(Mg_{1,02}Fe_{0,08}Ni_{0,90})SiO_4$. Кристаллическая структура феррихромпикотита представлена комплексными оксидами, содержащими в узлах плотноупакованной решетки анионы кислорода, в тетраэдрических порах анионной подрешетки двухзарядные катионы Mg^{2+}, Fe^{2+}, а в октаэдрических позициях – трехзарядные катионы Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+}. Примечательно, что в нерудной силикатной фазе хромовых руд кемпирсайского месторождения наряду с катионами железа обнаруживается некоторое количество никеля (рис. 1, б).

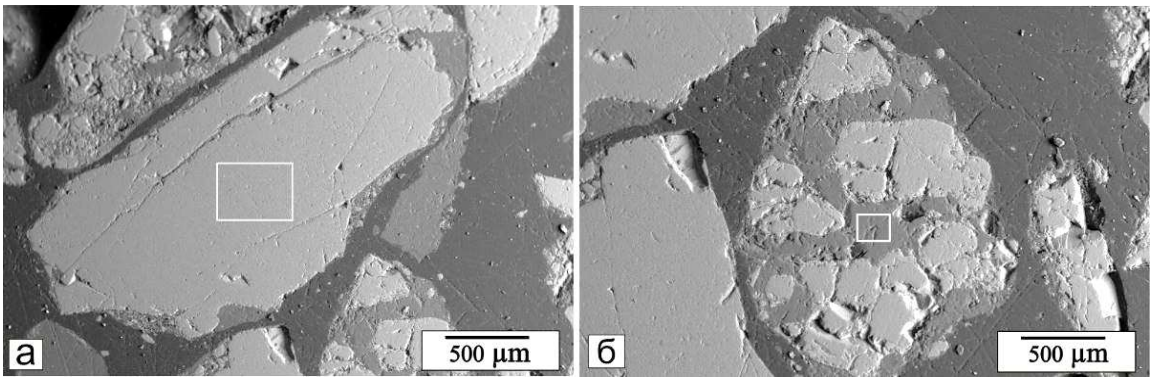


Рис. 1. Рудные зерна (а) и нерудная фаза (б) хромовой руды

Содержание элементов, ат. %

O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Фаза руды
53,04	10,98	4,96	–	25,21	5,81	–	Рудное зерно
62,18	24,59	–	12,43	–	0,80	0,73	Нерудная фаза

В качестве восстановителя в экспериментах использовали низкокачественный энергетический уголь Коркинского месторождения Челябинской области.

С целью определения влияния технологических свойств коркинских углей на процессы восстановления металлов пробы угля и смеси угля с хромовой рудой подвергли дериватографическому анализу в атмосфере воздуха или аргона.

В окислительной атмосфере определено остаточное содержание золы, которое после выжигания органических летучих компонентов и углерода составила ~ 15,6 % при температуре 600°С (рис. 2, а). Максимальный экзотермический эффект DSC зафиксирован в интервале температур 450...550°С. Определены интенсивные пики скорости изменения массы *DTG* с эндотермическим тепловым эффектом *DSC*. Установлено, что при температуре ~100°С протекает удаление влаги с поглощением теплты. При температуре около 300°С зафиксировали начало деструктивной перегонки угля. Летучие продукты разложения удаляются из испытуемого угля с максимальной скоростью при температуре порядка 450°С. Затем скорость выделения газов снизилась, но выделение полностью не прекратились даже при температуре 800°С (рис. 2, б).

При нагреве смеси порошков руды и угля зафиксированы кристаллохимические превращения не только в зернах феррихромпикотита, но и в пустой породе руды (рис. 2, в). Определены несколько пиков изменения скорости процессов кристаллохимических превращений. При температуре 50 °С наблюдается началоа удаления влаги. Максимальная скорость удаления влаги достигается при 130°С, затем наблюдается спад скорости изменения массы *DTG* до температуры 200°С. Это примерно соответствует результатам эксперимента по индивидуальному нагреву угля в окислительной и в инертной атмосфере. Потеря массы *TG* при этом составили 2…5%. При температуре 250°С зафиксировали начало удаления летучих компонентов. По мере повышения температуры до 440°С скорость выделения летучих компонентов повышается, затем наблюдается уменьшение скорости их выделения. Потеря массы при данной температуре составило 10…12%. Процессы удаления влаги и выделения летучих компонентов сопровождаются затратой тепла. Максимальный пик поглощений тепловой энергии *DTA* зафиксировали при 300…500°С. При температуре 670°С наблюдаются кристаллохимические превращения в самой руде, когда происходит разложение серпентина в магнезиосиликатной фазе цементирующей породы. Аналогичные процессы разложения серпентинов согласно литературным данным протекают в турецких, верхнеуфалейских, варшавских, а также в саранских рудах, в которых температура разложения серпентина ва-

рьирует в интервале 655…685°С. Следующий пик при 1195°С свидетельствует о начале восстановления металлов в хромшпинелиде, потеря массы при этой температуре составляет 16%. Резкое увеличение скорости потери массы *DTG* выявили в интервале температур 1195…1460°С, при этом суммарная потеря массы составило 32…35%.

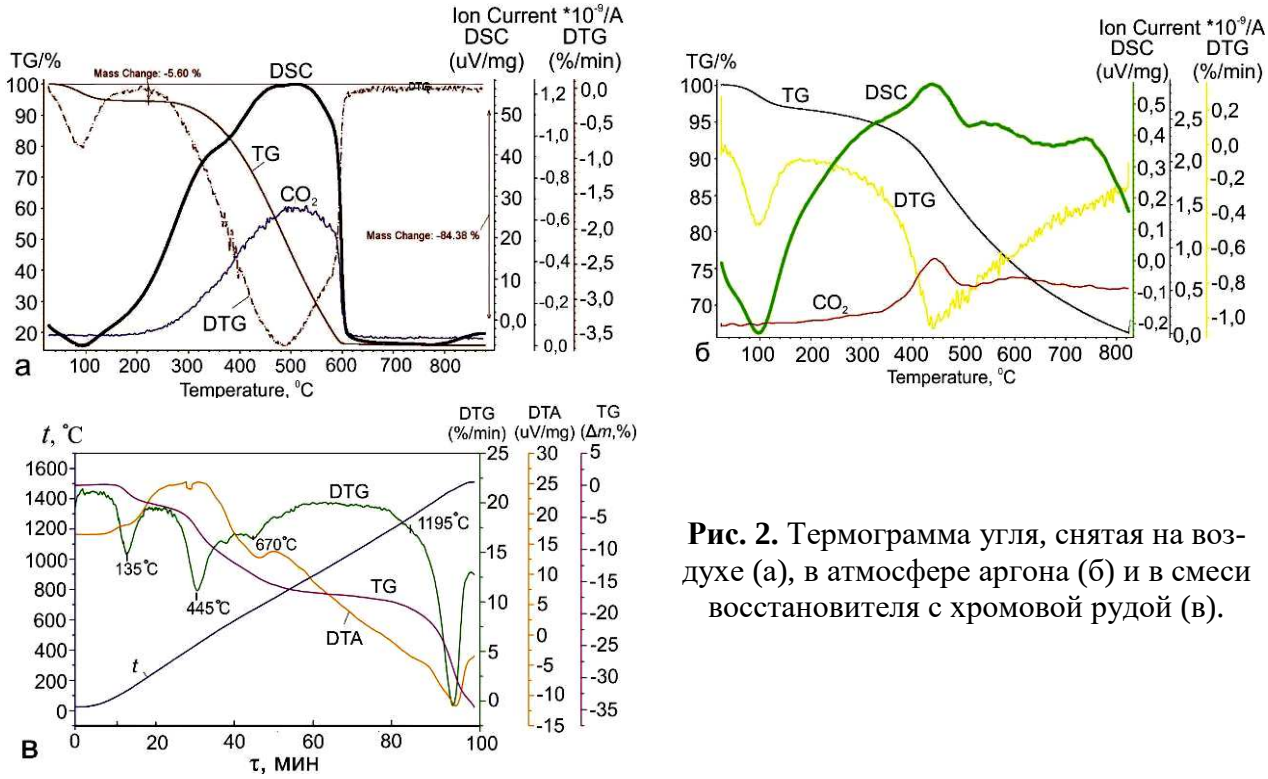


Рис. 2. Термограмма угля, снятая на воздухе (а), в атмосфере аргона (б) и в смеси восстановителя с хромовой рудой (в).

Полученные результаты окисления углеродсодержащих компонентов на воздухе приводят к заключению о невозможности использования летучих углеродов угля для восстановления металлов из хромшпинелидов.. Температура начала восстановления хрома из оксида составляет по предварительным расчетам 1100°С, но при нагреве летучие компоненты угля к этому моменту должны уже удалиться из реакционного пространства. В присутствие воздуха углеродсодержащие восстановители (уголь и кокс) также начинают выгорать на стадии нагрева. Степень выгорания угля зависит, прежде всего, от размеров куска восстановителей. В нашем случае для тонкомолотых углей (~100 мкм) выгорание происходит уже при 600°С (рис. 2, а).

Таким образом, для выявления механизма восстановления и последовательности изменения кристаллической структуры в контакте с твердым углеродом частицы руды увеличили до 1…3 мм, а рабочее пространство печи изолировали от воздуха. Температуру варьировали в интервале 1400…1500°С при различной прдолжительности выдержки.

Эксперименты по твердофазному совместному восстановлению железа и хрома проводили в закрытой печи Таммана с графитовым нагревателем. Исходные материалы порошков хромовой руды (частицы размером 1..3 мм) и угля (частицы размером 0…0,63 мм) в нужной пропорции перемешивали для получения однородной смеси, засыпали в графитовый тигель и помещали в рабочую зону печи, закрытой крышкой. Образцы нагревали до температуры 1400°С и выдерживали при этой температуре в течение 60...180 минут. Продукты твердофазного восстановления разделяли механическим методом путем рассеивания на сите с ячейками размером 0,63×0,63 мм от оставшегося угля и золы, заливали эпоксидной смолой для изготовления микрошлифов. Микрошлифы продуктов восстановления изучали на

металлографическом и электронно-сканирующем микроскопах, а также на рентгеноструктурном анализаторе ДРОН-4.

В ранее проведенных по аналогичной методике экспериментах со «старыми» сильно метаморфированными хромовыми уральскими рудами было показано, что восстановительный процесс распространяется в объем зерен шпинелида по силикатным прослойкам с выделением безуглеродистого металлического сплава (рис. 3).

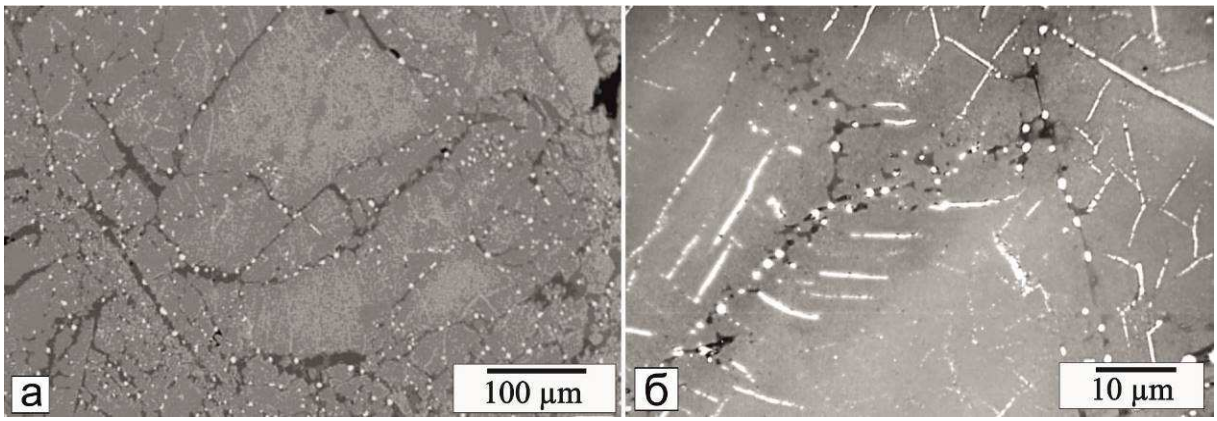


Рис. 3. Выделения металлической фазы в бедной южноуральской руде по трещинам, заполненным силикатной фазой (а), и в объеме зерна шпинелида от силикатных прослоек по кристаллографическим плоскостям шпинели (б) [1].

Аналогичные процессы восстановления металлов протекают и в «природном» дуните (рис.4). Исходный дунит представляет собой вкрапленные зерна хромшпинелидов заключенные в силикатной фазе (рис.4, а). После восстановительного обжига (1400°С) в одиночных кристаллах хромшпинелида по кристаллографическим плоскостям выделяются множества металличеких частиц (рис.4, б; точки 4,5 и 6). Следует отметить, что сплав образуемых в металлических частиц представляет собой безуглеродистый феррохром.

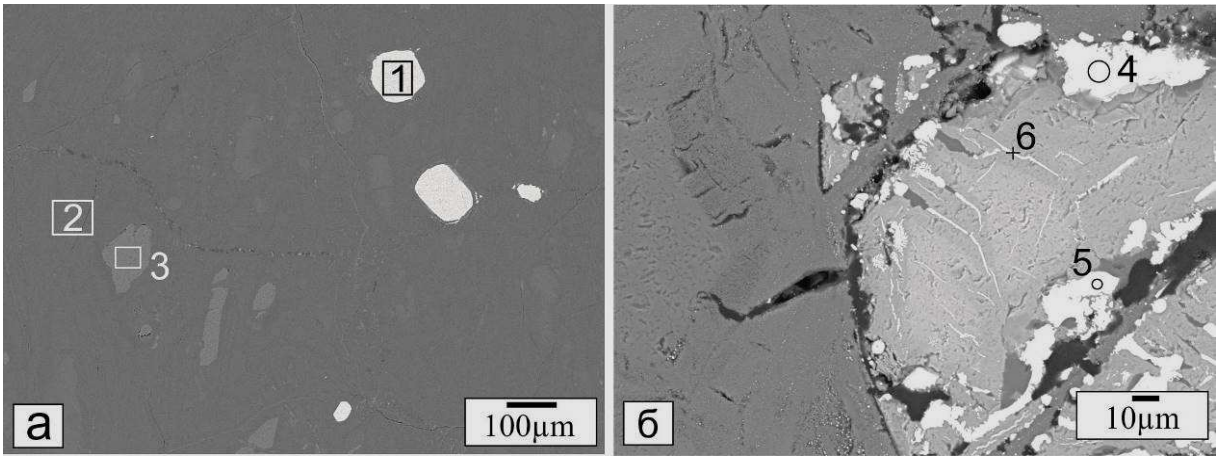


Рис. 4. Результаты экспериментов по восстановлению металлов во вкрапленных в дунит одиночных кристаллах хромшпинелида: а – исходная структура образца; б – после восстановительного обжига

Точка	Содержание элементов, ат. %										
	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Co	Mn
1	61,1	5,4	4,3	0,3	–	0,2	16,4	12,4	–	–	–
2	67,2	19,9	–	11,4	–	–	–	1,5	–	–	–
3	59,5	24,7	–	13,8	0,1	–	–	2,0	–	–	–
4	–	–	–	–	–	–	50,0	50,0	–	–	–
5	–	–	–	–	–	–	22,0	78,0	–	–	–
6	–	–	–	–	–	–	30,3	69,7	–	–	–

Наши эксперименты с кемпирсайскими рудами при температуре 1400°С и выдержкой 60 мин также привели к образованию металлической фазы не только на поверхности рудных зерен, но и в объеме зерен шпинелида. На поверхности зерен образовалась ярко выраженная металлическая оболочка, за которой следует зона сильно изменившейся оксидной фазы. Проникновение восстановительного процесса в объем зерен выражено менее ярко (рис. 5, а и б).

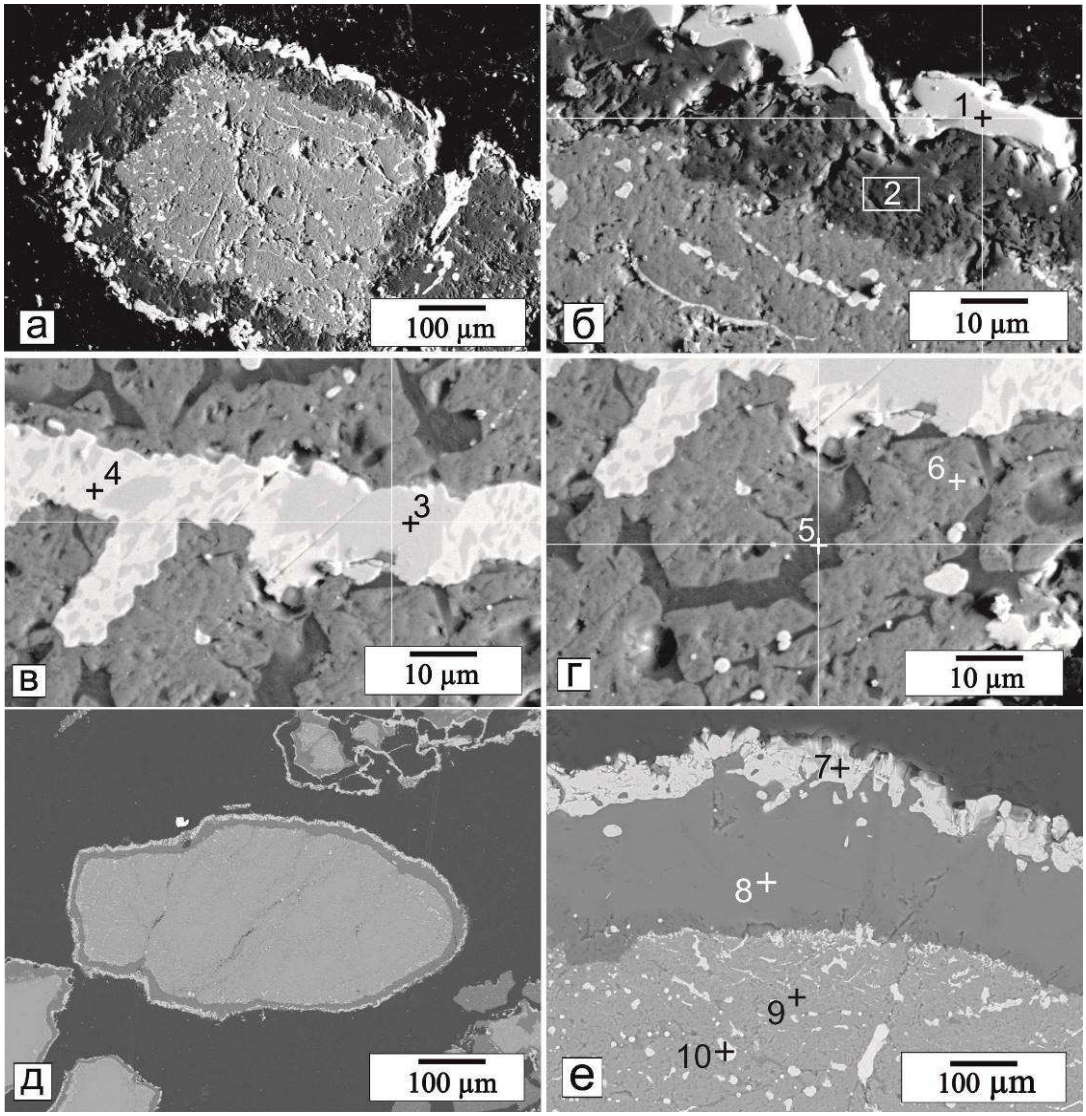


Рис. 5. Новообразования в зерне хромшпинелида после восстановительного обжига при температуре 1400°С в течение 1 часа (а-г); 3 часа (д,е): содержание элементов (ат.%) в точках анализа:

	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Fe	Ni
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	83,07	16,93	–
2	–	63,10	–	13,99	6,70	13,70	–	0,51	0,34	1,65	-	–
3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	76.28	23.72	–
4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	23.88	76.12	–
5	–	62,89	1,11	13,14	2,73	16,17	–	0,66	2,32	2,10	–	–
6	–	56,86	–	11,95	4,84	–	–	–	–	25,94	0,41	–
7	44,17	–	–	–	–	–	–	–	–	46,17	9,66	–
8	–	61,63	0,16	9,08	7,91	16,91	0,27	0,10	3,31	0,55	0,08	–
9	–	60,48	–	10,7	4,50	0,07	–	–	0,03	20,51	4,14	–
10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	45,69	53,83	0,48

На поверхности зерен металлической фазы соотношение хрома и железа примерно соответствуют исходному состоянию (рис. 5, б; точка 1). В прилегающей к металлической оболочке темной (оксидной) фазе появляются ранее не обнаруживаемым в рудном зерне кремний, калий и кальций, причем кремний обнаруживается в относительно большом количестве; увеличивается концентрация магния и алюминия, исчезает железо и остается незначительное количество хрома (рис. 5, б; точка 2). В металлической фазе, выделившейся внутри малоизмененного зерна за слоем темной оксидной фазы, в пределах одной металлической частицы выявляются незначительно отличающиеся по цвету две фазы сплава железохром: обогащенная железом и обедненные хромом или наоборот, обедненная железом и обогащенная хромом (рис. 5, в; точки 3 и 4). В оксидной фазе, прилегающей к выделившемуся внутри малоизмененных зерен металлу, появляются небольшие темные новообразования алюмосиликата магния с примесью катионов натрия, калия и кальция (рис. 5, г; точка 5). В шпинелиде уменьшаются концентрации железа и хрома, несколько возрастают концентрации магния и алюминия (рис. 5, г; точка 6).

Увеличение продолжительности выдержки при температуре 1400°С до 3-х часов принципиальных изменений в характере распределения продуктов восстановления не обнаруживается (рис. 5, д, е). Но при этом зонное распределение продуктов химического взаимодействия стало более четким: при той же ширине буферной (темной) зоны между металлической оболочкой на поверхности и относительно мало измененной сердцевиной зерна она практически очистилась от металлических выделений. В металлической оболочке на поверхности зерен и микрорентгеноспектральным и рентгеноструктурным анализами обнаруживаются карбиды $(Fe,Cr)_7C_3$ (рис. 5, е; точка 7). В ставшей более пластичной оксидной фазе буферной зоны образовался алюмосиликат магния с примесью катионов натрия, калия, кальция, небольшим содержанием катионов хрома и железа (рис. 5, е; точка 8), а внутри зерен комплексная шпинель обогатилась магнием и алюминием вследствие уменьшения содержаний катионов хрома и железа. В шпинели обнаруживаются также небольшие концентрации кремния и кальция, которые в исходном состоянии зерна феррихромпикотита не обнаруживались (рис. 5, е; точка 9). Таким образом, особенностью восстановление хрома и железа из богатых хромовых руд является более низкая скорость восстановления металлов, распространение восстановительного процесса в объем рудных зерен практически фронтально от поверхности и по отдельным кристаллографическим плоскостям кристаллической решетки исходной шпинели, остановка процесса после образования карбидной оболочки.

Для того, чтобы разрушить карбидную оболочку и возобновить процесс восстановления провели эксперименты при 1500°С, с максимальной времени выдержки до 3-х часов. Исходные рудные зерна состоящие ранее из кристаллической решетки феррихромпикоитата практически полностью металлизовались, остались лишь отдельные нерудные прослойки тугоплавких оксидов MgO, $MgO{\cdot}Al_2O_3$, заключенных в объеме металлической фазой, а также большей части обнаруживаются аналогичные оксиды и на поверхности частиц. Особенностью этого эксперимента является образование магнезии с алюмомагниевой шпинелью вместо силикатной буферной зоны, которое образовывалось при 1400°С и металлический сплав безуглеродистый феррохром α-FeCr с некоторым содержанием в нем кремния, которое также не обнаруживалось при температуре 1400°С одного и трех часов времени выдержек.

На основании результатов этих экспериментов следует сделать промежуточный вывод о целесообразности нанесения силикатов на поверхность для исключения образования сплошной карбидной оболочки и ускорения процесса восстановления. Для осуществления этих целей привели эксперименты с искусственным нанесением на поверхность хромовых

руд силикатных оболочек. С технологической точки зрения нанесение силикатных оболочек является наиболее экономическим выгодным способом ускорения твердофазного восстановления, нежели чем создание высокой температуры (1500°С), требующие высокие энергетические затраты (топлива, электроэнергии).

В связи с этим, с целью выявления механизма твердофазного восстановления относительно не привысоких температурах провели эксперименты с искусственным нанесением на поверхность хромовых руд силикатных оболочек.

В третьей главе экспериментально исследовали механизм карботермического восстановления металлов в присутствии силикатных оболочек при 1400°С. Для образования оболочки на поверхности хромовых руд приготовили водную суспензию из тонко измельченных (менее 0,063 мм) силикатов, в качестве которых использовали шлак производства углеродистого феррохрома, горную породу дунит, кварцит или кварцевое стекло. В этих материалах в разном соотношении присутствуют силикатные минералы: форстерит $2MgO{\cdot}SiO_2$, оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$, кордиерит $2MgO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$ ортопироксен $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$], клинопироксен [$(Ca,Mg)_2Si_2O_6$], энстатит $MgO{\cdot}SiO_2$, и силикатное стекло. В суспензию добавили примерно 8% (от массы воды) жидкого стекла. Хромовую руду с малоизмененным первичным шпинелидом размололи, отобрали фракцию 0,63...2,0 мм, порошок смочили в приготовленной суспензии и просушили. Далее порошок руды с наклеенными на поверхность силикатами смешали с порошком энергетического угля. Смесь в графитовом тигле нагревали в печи Таммана до температуры 1400°С и выдерживали при этой температуре.

Независимо от состава использованных силикатсодержащих фаз качественно результаты были всегда аналогичны, хотя имелись количественные различия. Несмотря на относительно низкую температуру эксперимента (1400°С) по сравнению с температурой плавления, например шлака производства феррохрома, на поверхности рудных частиц во всех случаях формировалась шлаковая оболочка, которая идеально смачивает частицы хромита. Наличие оболочки не только не воспрепятствовало процессу восстановления, а наоборот привело к резкому увеличению его скорости. При этом во всех случаях скорость восстановления была существенно выше скорости восстановления как в сплошных рудах с малоизмененным первичным шпинелидом, так и во вкрапленных рудах с метаморфизированным хромитом (см. рис. 3). Но особенно быстро процесс восстановления происходил при наличии оболочки из кварцевого стекла или кварцита (рис. 6).

Микроструктура карбидных конгломератов, образуемых на поверхности силикатной фазы, соответствует структуре углеродистого феррохрома. В первом случае в карбидной оболочке состав карбидов соответствует высшему карбиду $(Cr,Fe)_3C_2$. Во втором случае в крупных карбидных образованиях на поверхности силикатной оболочки выявляется структура, типичная для углеродистого феррохрома (рис. 6, б). Здесь присутствуют средний и низший карбиды $(Cr,Fe)_3C_2$ и $(Cr,Fe)_3C_2$, а в структуру высокожелезистого карбида встроены еще мелкие частицы α-FeCr, а также $FeSi_2$. Следует заметить, что в структуре углеродистого феррохрома выявляются карбидные фазы с разным соотношением железа и хрома.

Следует обратить также внимание, что образовавшиеся в процессе восстановления карбиды никогда не контактирует со шпинельной фазой – эти фазы всегда разделены силикатной фазой (рис. 6, а). Даже в том случае, когда карбидные выделения прорастают сквозь шпинельную фазу, между ними по всей поверхности пересечения образуется прослойка силикатной фазы (рис. 6, г; точка 4).

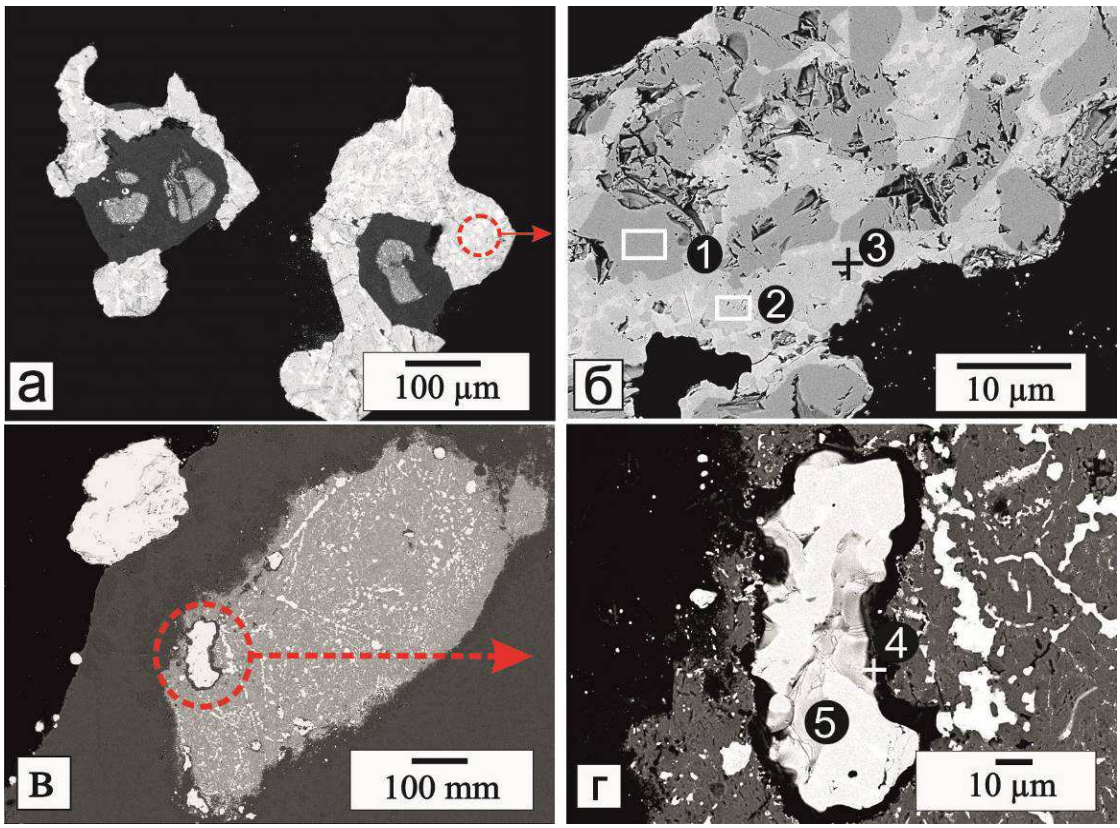


Рис. 6. Образование карбидных конгломератов (а,б) и силикатных (шлаковых) прослоек образованные в процессе восстановления (в,г). Содержание элементов (ат. %) в точках анализа:

	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
1	35	–	–	–	–	62,0	2,7
2	22	–	–	–	–	60,3	17,9
3	–	–	–	–	28,8	9,6	65,6
4	–	62,5	12,7	5,4	18,6	0,1	0,1
5	26	–	–	–	–	60,0	14,3

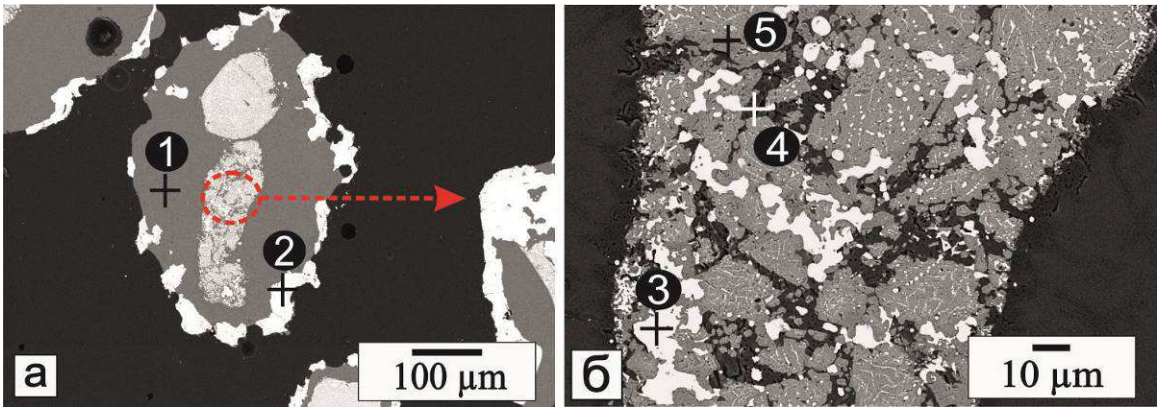


Рис. 7. Выделение в объеме зерна металлической фазы, заключенной в новообразованной силикатной (шлаковой) фазе. Содержание элементов (ат. %) в точках анализа:

	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	–	62,9	12,0	6,4	16,3	2,3	0,1	–
2	31	–	–	–	–	–	65,6	3,4
3	–	–	–	–	–	–	57,5	42,5
4	–	63,5	22,2	0,2	11,5	0,2	2,2	0,2
5	–	62,9	11,8	6,1	0,1	–	18,9	0,2

Обращает на себя внимание такжеи состав остаточного малоизмененного шпинелида с множеством металлических выделений безуглеродистого феррохрома α-FeCr. В зерне шпинелида быстрее восстанавливается железо – в остатке шпинели соотношение Cr-Fe больше (рис. 7, б; точка 5), в металлической фазе меньше (рис. 7, б; точка 3) по сравнению с исходным содержанием в шпинелиде (см. рис. 1). Состав образующейся в шпинелиде силикатной фазы соответствует форстериту $2MgO{\cdot}SiO_2$, как и при восстановлении без искусственной оболочки в нем отсутствует алюминий (рис. 7, б; точка 4). По-видимому, катионы алюминия в данных случаях находятся решетке шпинели наряду с катионами хрома и магния. Рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализ подтвреждает наличие соединений $MgO{\cdot}Al_2O_3$ и $MgO{\cdot}Cr_2O_3$ (рис. 7, б; точка 5).

Результаты экспериментальных исследований совместного восстановления железа и хрома в хромшпинелидах подтверждают развиваемые авторами [2-5] положения твердофазного селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов по электрохимическому механизму. В основе развиваемой электрохимической теории восстановления лежат два очевидных фактора:

1) распространенная запись реакций восстановления атома или молекулы оксида $Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$ не отражает сути процесса. Реакции между атомами и молекулами могут протекать только в газовой среде, возможно и в некоторых жидкостях, но не в кристаллических решетках, тем более в таких сложных как хромиты, в которых катионы восстанавливаемых металлов находятся в тетра- или октаэдрических пустотах плотноупакованной подрешетки анионов кислорода, причем еще и вместе с катионами невосстанавливаемых металлов. Окисление восстановителя (углерода) осуществляется путем элементарного акта извлечения кислорода из кристаллической решетки по реакции $C + (O^{2-}) = \{CO\} + (Va) + (2\bar{e})$. Результатом этого является образование в кристаллической решетке оксида не атома металла, а анионной вакансии (рис. 8, а). В результате теплового движения анионов вакансии рассеиваются в решетке оксида.

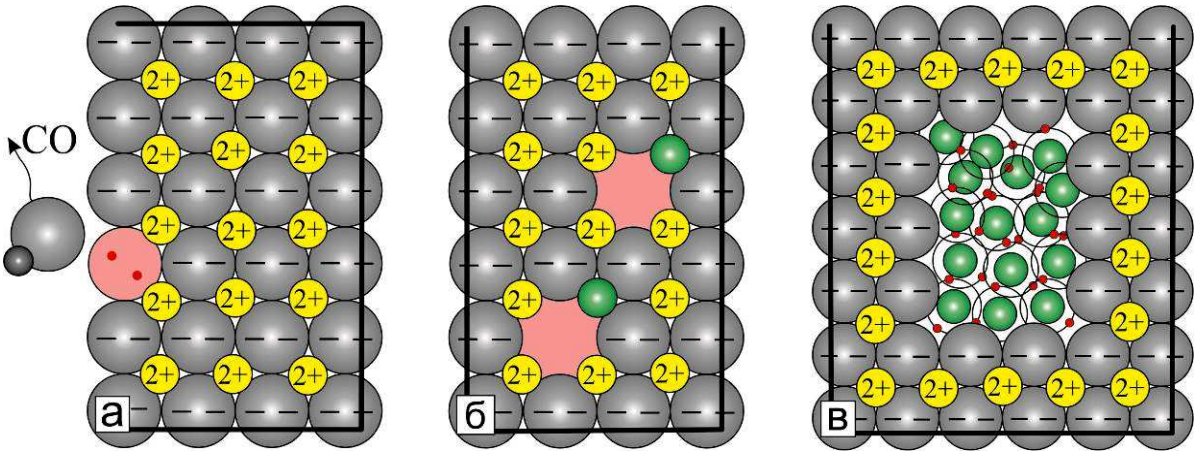


Рис. 8. Последовательность (а–в) образования анионных вакансий и металлической фазы в оксиде при восстановлении.

2) кислород, покидая кристаллическую решетку оксида, должен оставить в оксиде два электрона, компенсирующих заряды катионов оксида. Следовательно, результатом элементарного акта взаимодействия одного атома углерода с оксидом является извлечение из оксида атома кислорода с образованием в кристаллической решетке анионной вакансии и двух «лишних» электронов. «Лишние» электроны могут находиться только в анионной вакансии, что обусловлено необходимостью уже локального равенства зарядов в окружении вакансии.

Но так как электроны в вакансии окружены катионами, то они могут быть локализованы на ближайших к вакансии катионах, понижая их заряд вплоть до нулевого значения. Если все ближайшие катионы обладают одинаковым сродством к электрону, то электроны равновероятно могут быть локализованы у любого катиона (рис. 8, б).

Таким образом, извлекаемый любым способом из оксида кислород для сохранения баланса электронов и протонов должен оставить в оксиде два «лишних» электрона. В результате по реакции $C + (O^{2-}) = \{CO\} + (Va) + (2\bar{e})$ в решетке оксида образуется не атом металла, а анионная вакансия (Va) и два связанных с вакансией «свободных» электрона. Естественно, что эти электроны под действием положительных зарядов катионов смещаются и локализуются у ближайших катионов, понижая их заряд. Но электроны единичной анионной вакансии, окруженной катионами, никакому конкретному катиону не принадлежат и легко переходят от одного катиона к другому. Поэтому в результате единичного акта изъятия атома кислорода ни металлический атом, ни, тем более, металлическая фаза не образуются – для этого требуется появление большого количества «свободных» электронов (рис. 8, в). По мере накопления и стока вакансий по реакции $Cr_2O_3 + 3\,(Va) + 6(\bar{e}) = 2[Cr^0] + 3(O^{2-})$ количество «свободных» и, следовательно, обобщест-вляемых катионами электронов увеличивается, результатом чего является появление металлической связи между ближайшими катионами и формирование металлической фазы (рис. 9, а). Таким образом, появление металла описывается последовательно протекающими реакциями:

$$3C + 3(O^{2-}) = 3\{CO\} + 3(Va) + 3(2\bar{e})$$
$$\underline{Cr_2O_3 + 3\,(Va) + 6(\bar{e}) = 2[Cr^0] + 3(O^{2-})}$$
$$\Sigma(Cr_2O_3 + 3C = 2[Cr^0] + 3\{CO\})$$

По аналогии с рассмотренными актами восстановления окисление металла при наличии на его поверхности оксидного слоя можно представить как внедрение атома кислорода в решетку оксида или, что равносильно, как извлечение катиона из решетки оксида с образованием на поверхности оксида. Из результатов наших экспериментов следует, что углерод может извлекать из оксидов силикатной фазы не только анионы кислорода, но и катионы металлов с образованием на поверхности карбидов. Покидая оксид, катионы уносят из него недостающие для компенсации заряда их ядра «валентные» электроны. В результате на поверхности силикатной оболочки по реакции $2C + 3(Cr^{3+}) + 3(3\bar{e}) = Cr_3C_2 + 3(Vk) + 3(3\hbar^+)$, образуется карбид хрома, а в объеме оксида возникают катионные вакансии (Vк) и электронные дырки ($\hbar^+$). Электронные дырки физически можно представить как недостающие электроны у некоторой части дополнительно окисленных катионов. Относительно катионов хрома это, скорее всего, катионы Cr^{6+}, связанные в единый комплекс с катионными вакансиями. В результате на поверхности выделяется карбидная фаза, а комплексы $(Vk + 3\hbar^+)$, которые физически можно представить как комплексы $(Vk + Cr^{6+})$, рассеиваются в объеме оксида (рис. 9, б). Местом стока таких комплексов может быть только поверхность металла, на которой происходит растворение ранее восстановленного металла и заполнение катионных вакансий при одновременном переходе из металла в оксид электронов металлической связи и заполнении электронных дырок по реак-ции $[Cr^0] + (Vk) + (3\hbar^+) = (Cr^{3+})$. Суммируя реакции образования и заполнения катионных вакансий и электронных дырок, получаем:

$$2C + 3(Cr^{3+}) = Cr_3C_2 + 3(Vk) + 3(3\hbar^+)$$
$$\underline{3[Cr^0] + 3(Vk) + 3(3\hbar^+) = 3(Cr^{3+})}$$
$$2C + 3[Cr^0] = Cr_3C_2,$$

из чего следует, что свободный углерод связывает ранее восстановленный хром с образованием карбида. Высший карбид, в свою очередь, также может извлекать катионы хрома из раствора в силикатной фазе с образованием более низкого карбида Cr_7C_3:

$$3Cr_3C_2 + 5(Cr^{3+}) + 15\,(e) = 2Cr_7C_3 + 5(Vk) + 15(\hbar^+)$$
$$\underline{5[Cr^0] + 15(\hbar^+) + 5\,(Vk) = 5(Cr^{3+})}$$
$$\Sigma(3Cr_3C_2 + 5[Cr^0] = 2Cr_7C_3).$$

Окислительный характер реакции образования карбидов подтверждается растворением ранее выделившегося металла в оксиде и дырочной проводимостью оксидной фазы [6]. Обычно под окислением понимают полный переход электронов от металлического атома к неметал-лическому, чаще всего атому кислорода, то есть превращение металлической химической связи в ионную. Карбиды же считают ковалентными соединениями, поскольку в них преобладает ковалентная связь [7]. Но между ковалентными и ионными соединениями нет четкой границы – в зависимости от электроотрицательности элементов, образующих соединения, химическая связь плавно меняется от ионной до ковалентной. При этом чисто ионных соединений практически не существует – даже у таких оксидов как Cu_2O, NiO, MgO, Al_2O_3 степень ионности составляет 55...70% [6].

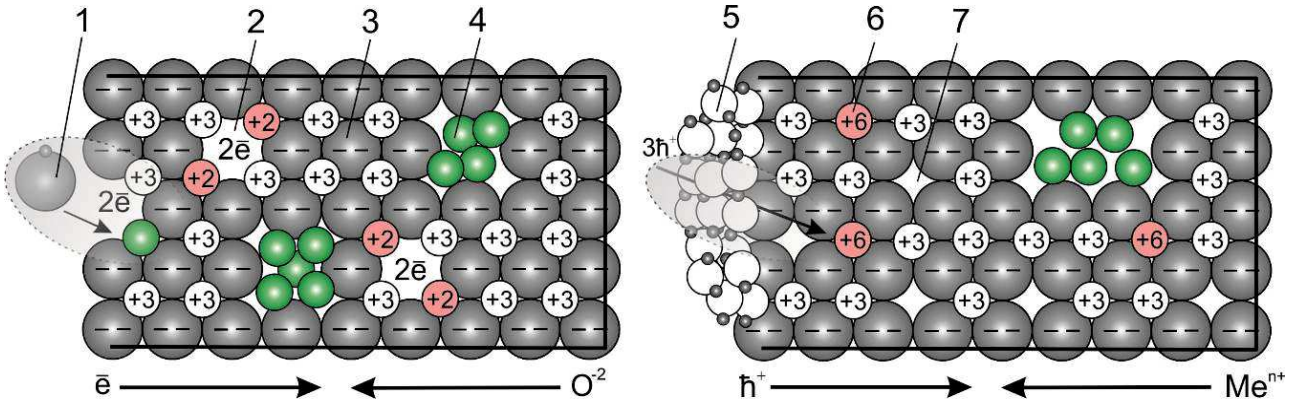
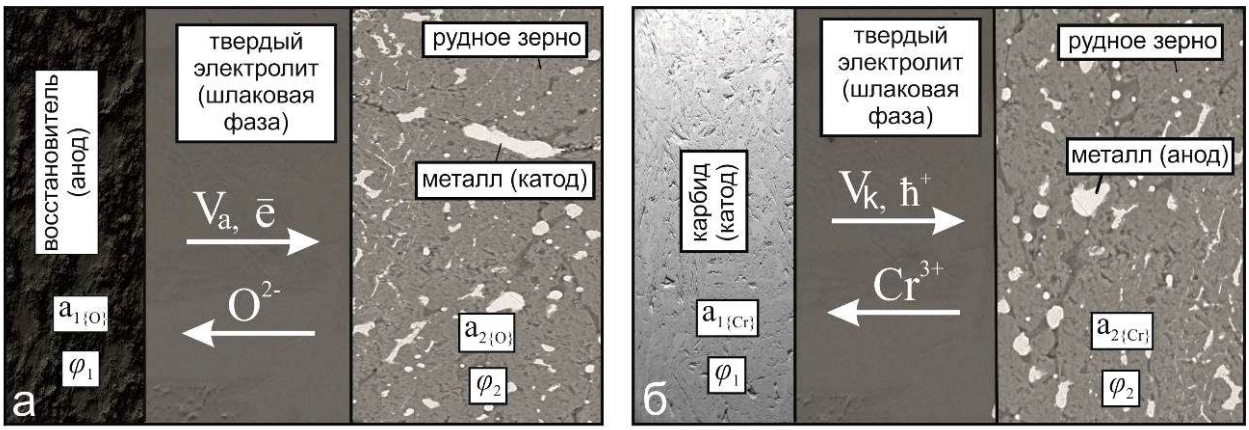


Рис. 9. Схема процессов выделения и растворения металлической фазы в оксиде при восстановлении (а) и образовании карбидов (б): 1 – монооксид углерода; 2 – анионная вакансия; 3 – шпинелид; 4 – металл; 5 – карбиды; 6 – шестивалентый хром; 7 – катионные вакансий.

Таким образом, углерод при получении углеродистого феррохрома одновременно выступает как восстановитель катионов, связывая анион кислорода, и как окислитель атомов и катионов, образуя карбиды. Являясь сильным восстановителем, он способен извлекать анионы кислорода из решетки шпинелида и восстанавливать катионы до металлического состояния. Но как относительно слабый окислитель свободный, а тем более связанный в карбиды углерод, не может извлекать из решетки шпинелида катионы, поскольку это требует повышения степени их окисленности, например, катиона (Cr^{3+}) до (Cr^{6+}). Однако после появления в шпинелиде металлического хрома образование карбидов существенно облегчается. При непосредственном взаимодействии углерода с металлом на свободной поверхности зерен шпинелида образуется сплошной слой карбидов, а из остаточных оксидов шпинелида после окисления атомов металла между карбидами и шпинелидом формируется шлаковая фаза. Образование сплошного слоя карбидов останавливает процесс восстановления, так как связанный в карбиды углерод не может извлекать из шпинелида анионы кислорода.

Таким образом, восстановление металла и образование карбидов осуществляются по принципу работы 2-х концентрационных (по кислороду и по хрому) короткозамкнутых электрохимических элементов с одним общим электролитом – силикатной фазой (рис. 10).



n-проводимость шлаковой фазы (восстановление) p-проводимость шлаковой фазы (окисление)

Рис. 10. Схема работы двух 2-х концентрационных короткозамкнутых электрохимических элементов при восстановлении (а) и образования карбидов (б)

Если бы электролит обладал только ионной проводимостью, то между фазами устанавливалось бы равновесие, при котором разность активностей a_1 и a_2 уравновешивалась бы разнос-тью электрических потенциалов φ_1 и φ_2, как это происходит в электрохимических датчиках активности кислорода. Поскольку в нашем случае электролит обладает не только ионной, но и электронной и электронно-дырочной проводимостями, то процессы будут продолжаться до выравнивания активностей компонентов. Однако и в этом случае движение ионов испытывает противодействие электрических сил, связанных с перераспределением зарядов, особенно в случае необходимости глубокой ионизации катионов, например Cr^{3+}до Cr^{6+}. По-видимому, этим обусловлена остановка процесса растворения металла и роста карбидов после образования сплошной карбидной оболочки на поверхности шпинелида.

При восстановлении перемещение зарядов («лишних» электронов) испытывает более слабое противодействие электрических сил, поскольку оно связано не с повышением, а с пониже-нием степени ионизации катионов, что осуществляется с меньшей затратой энергии. Этим объясняется относительно быстрое распространение восстановительного процесса, в частности, по прослойкам сложной силикатной фазы в трещинах метаморфизированных шпинелидов вкрап-ленных руд. Особая роль силикатной фазы в процессах распространения вакансий и зарядов обусловлена отсутствием в ней препятствий (стоков) для движения и наличием рыхлой анионной подрешетки в структуре, образованной четырехзарядными катионами кремния, в присутствии примесных катионов с меньшим зарядом.

Особенностью процессов восстановления и карбидобразования при наличии на поверх-ности хромитов силикатной (шлаковой) оболочки является возможность одновременной параллельной работы обеих электрохимических ячеек. Сравнение концентрационных ячеек в процессе восстановлении и окислении приводит к заключению, что в этом случае в одном направлении перемещаются и противоположно заряженные ионы – катионы и анионы, и противоположные заряды – электроны и электронные дырки. И если бы скорости перемещения катионов и анионов, а также противоположных зарядов были одинаковыми, то это приводило бы к выделению из объема комплексной шпинели оксида хрома, растворению оксида хрома в силикатной фазе, восстановлению хрома и образованию карбидов и CO на поверхности силикатной фазы.

Однако результаты экспериментов свидетельствуют об опережающем выделении металла в объеме комплексного оксида, последующем его растворении в силикатной (шлаковой) фазе и выделении карбидов на поверхности силикатной оболочки. Это может

происходить лишь в том случае, когда скорость распространения электронов в силикатной фазе превышает скорость движения электронных дырок и катионов. По нашему мнению, это является ярким экспериментальным подтверждением ранее сформулированных особенностей механизмов окисления и восстановления металлов и обусловленных этим различий в скорости процессов.

Одновременное параллельное протекание процессов восстановления и карбидообразования приводит к резкой интенсификации каждого из них. Это следует из того, что в экспериментах с нанесением на частицы руды силикатной оболочки при температуре 1400°С за время 3 часа происходило практически полное восстановление железа и хрома (см. рис. 6) и превращение их в карбиды, в то время как без такой оболочки за такое время и при этой же температуре на частицах образовывался слой карбидов толщиной всего 10...20 мкм (см. рис. 5, е; точка 7). Такое взаимное влияние процессов восстановления и карбидообразования может быть обусловлено наличием в электролите (шлаке) катионов с низким зарядом, в частности Fe^{2+} и Cr^{2+}. Извлечение таких катионов из электролита может сопровождаться окислением части других до Fe^{3+} и Cr^{3+}, а не до Cr^{6+}. Окисление двухзарядных катионов до трехзарядных, что характеризуется работой отрыва электронов или потенциалом ионизации, происходит со значительно меньшими энергетическими затратами по сравнению с окислением трехзарядных до шестизарядных. Кроме того, анионные вакансии, образующиеся при восстановлении, существенно ускоряют массоперенос в оксидной фазе.

Обращает на себя внимание структура карбидных фаз на поверхности силикатной оболочки. Она является характерной структурой углеродистого феррохрома. При этом наряду с комплексными карбидами $(Cr,Fe)_7C_3$ и силикокарбидами выявляется присутствие низшего карбида хрома $(Cr,Fe)_{23}C_6$. Поскольку карбидная фаза формировалась, безусловно, в твердом виде, то наличие зерен с ярко выраженным разным соотношением железа и хрома подтверждает ранее отмеченный периодический характер реакций восстановления этих металлов: более быстрое восстановление железа по мере снижения его концентрации сменяется более быстрым восстановлением хрома и наоборот. Присутствие в структуре низшего карбида хрома $(Cr,Fe)_{23}C_6$., по-видимому, связано с его более высокой термодинамической прочностью по сравнению с карбидами $(Cr,Fe)_3C_2$ и $(Cr,Fe)_7C_3$, которые должны были образоваться при избытке углерода вследствие низкого значения энергии Гиббса. Вследствие этого углерод высших карбидов расходуется на извлечение катионов хрома из раствора в силикатной фазе с образованием более прочного карбида.

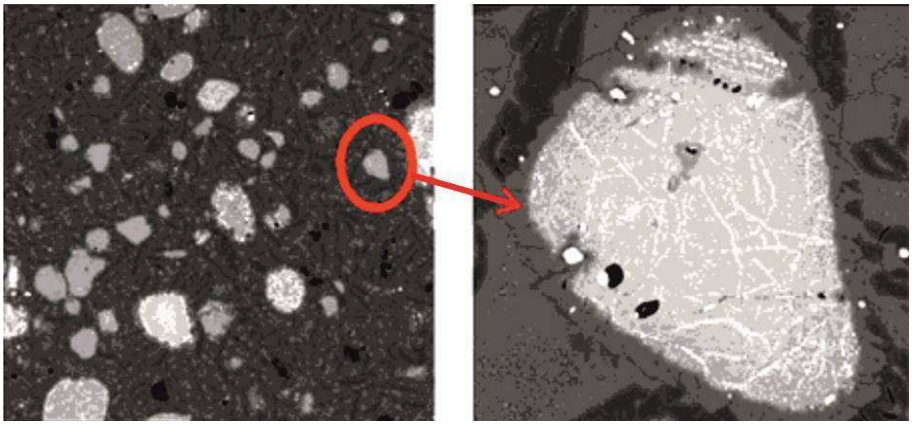


Рис. 11. Остатки рудных зерен с выделившимися безуглеродистым сплавом Fe-Cr внутри зерна и карбидами на поверхности в шлаке промышленного производства углеродистого феррохрома [115].

Полученные нами в лабораторных условиях результаты восстановления металлов и образования карбидных фаз подтверждаются при сравнении их с результатами исследования остатков не полностью прореагировавших рудных зерен в шлаках промышленного производства углеродистого феррохрома [115]. Как видно при сравнении рис. 6 и рис.11, остатки рудных зерен в пробе шлака, отобранной в конце выпуска из промышленной печи при производстве углеродистого феррохрома, полностью идентичны остаткам рудных зерен в наших экспериментах. Они содержат сплав безуглеродистого феррохрома внутри остатков рудных зерен и карбидные фазы на их поверхности и виде проростков в зернах вблизи поверхности.

В четвертой главе представлено роль силикатной оболочки в процессе жидкофазного разделения металлизованной мелочи. На основе экспериментальных данных и теоретического обобществления механизма твердофазного восстановления позволили впервые выявить практическую значимость в применении богатых хромовых руд с искусственным нанесением силикатных оболочек.

Для осуществления этой цели эксперименты проводили в два этапа. На первом этапе осуществляли твердофазное восстановление металлов из оксидов хромовых руд, на втором – жидкофазное разделение продуктов после восстановительного обжига. Частицы руды размером 1…2 мм смешивали с водным раствором жидкого стекла в количестве ~ 7% и обкатывали в тонкомолотом (0…0,063 мм) кварците для создания оболочки. Полученные офлюсованные материалы высушивали естественной сушкой и подвергали твердофазному восстановлению.

В качестве восстановителя использовали тощие энергетические угли в виде частиц размером 0,16…0,32 мм. Материалы перемешивали, засыпали в графитовый тигель и помещали в рабочую зону печи Таммана. Эксперименты по восстановлению проводили при температуре 1400°С с различными выдержками: 60, 120 и 180 мин. Температуру внутри реакционной смеси контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20. Тигли с реакционной смесью охлаждали до комнатной температуры вместе с печью. Полученные после восстановительного обжига продукты отделяли рассевом от остаточного восстановителя и засыпали в предварительно разогретый корундовый тигель. Эксперименты по жидкофазному разделению проводили для всех трех образцов при одинаковых условиях – 1850°С с выдержкой 4 мин. В результате этих экспериментов получено хорошее разделение продуктов на металл и шлак. В общей сложности проведены 24 эксперимента, из них 12 – по твердофазному восстановлению и 12 – по жидкофазному разделению. Полученные образцы шлака и металла взвешивали и заливали в эпоксидную смолу для изготовления микрошлифов. Шлифы изучали на оптическом и электронном сканирующем микроскопе JSM-6560LV с волновыми и энергодисперсионным анализаторами. Параллельно образцы металла подвергали рентгенофазному исследованию на дифрактометре ДРОН-4.

Установлено, что выход металла увеличивается с увеличением времени изотермической выдержки при твердофазном восстановлении. Он составил 31%, 38% и 43% от исходной массы материалов соответственно при одном, двух и трех часах восстановительного обжига. Из продуктов восстановления продолжительностью один час степень извлечения железа при жидкофазном разделении составила 82%, в то время как степень извлечение хрома при этом составляет всего 74%. Степень извлечение железа при двух часах изотермической выдержки достигла 94%, в то время как степень извлечения хрома составила 84%. Максимальная степень извлечения железа и хрома достигается после восстановительного обжига продолжительностью 3 часа. При этом степень извлечение железа достигает 96%, а извлечение хрома составило 95% (рис. 12, а).

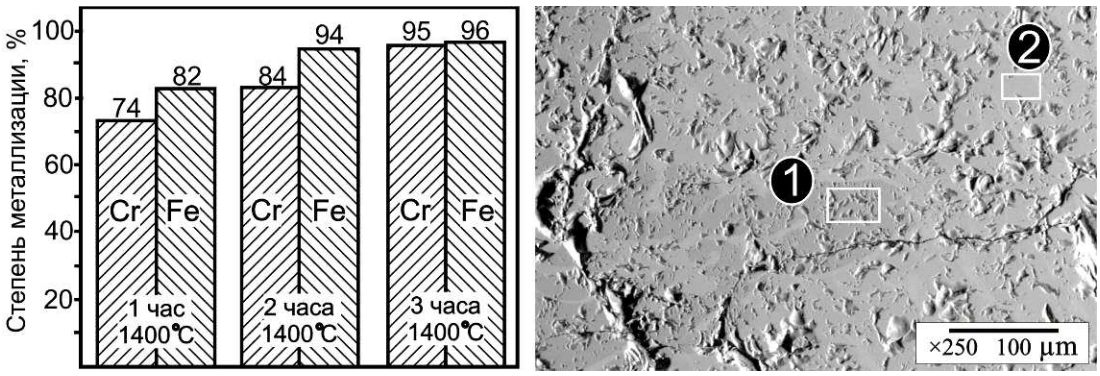


Рис. 12. Степень металлизации хромовой мелочи при разилчных времени выдержки (а) и структура углеродистого феррохрома, полученной после жидкофазного разделения продуктов металлизации 1400°С, 2 часа. (б): Содержание элементов (ат. %) в точках анализа:

	C	Si	Ni	Cr	Fe	S
1	20	–	–	75.8	4,4	–
2	–	23,6	1,6	8,8	65,9	0,1

Структура металла, полученного в результате разделения продуктов восстановления, соответствует структуре углеродистого феррохрома (рис. 12, б). В металле всегда обнаруживаются карбидные фазы и силициды, причем с увеличением продолжительности восстановительной выдержки содержание кремния и, соответственно, количество силицидов возрастает. При этом концентрация железа в силицидах увеличивается и заметно уменьшается в карбидах. Это обусловлено тем, что железо обладает большим сродством к кремнию и образует вследствие этого силициды железа с ограниченным содержанием в них хрома. Вторая фаза – карбиды, в которых содержание железа меньше чем хрома, что свидетельствует о более прочных соединениях хрома с углеродом железа. Отсюда следует, что по мере увеличения в сплаве кремния увеличивается доля силицидов железа с некоторым содержанием в них хрома, но при этом уменьшается доля другой фазы – карбидов. В итоге это приводит к снижению общего содержания углерода в сплаве при увеличении в нем концентрации кремния. Согласно РСМА эти карбиды и силициды состоят из $(Cr,Fe)_{23}C_6$, $(Cr, Fe)_7C_3$ и $FeSi_2$, Cr_3Si.

В шлаке после разделительной плавки с увеличением продолжительности предварительной восстановительной выдержки содержание оксидов железа и хрома снижается. Как и следовало ожидать, вначале более быстро снижается содержание оксидов железа. После двухчасовой выдержки в шлаке содержится примерно 0,5% оксида железа, в то же время остаточное содержание оксида хрома составляет 7,85%. Содержание оксидов хрома понижается до 2,5% после изотермической выдержки в течение трех часов, а содержание оксидов железа достигает минимального содержания до 0,48%.

На основании полученных данных может быть предложена двухстадийная схема переработки мелочи (0…3 мм) хромовой руды – предварительное восстановление с последующим переплавом в плазменно-дуговой печи постоянного тока (рис. 13).

Данная технологическая схема предусматривает утилизацию неокускованной исходной мелочи с разделением ее на две фракции 0…1 мм и 1…3 мм просеивание через грохот машины (1). Фракция менее 1 мм может быть поставлена на производство окатышей или брикетов. Отделенная рудная мелочь 1…3 мм далее поставляется на мешалку (2), после загрузки к ней добавляется смесь жидкого стекла с водой в количестве 5…7 % от массы руды. К полученной однородной увлажненной массе частиц добавляется тонкомолотый кварцит в количестве 10%. Полученные офлюсованные порошки высушиваются в трубчатой печи (3) и загружаются в трубчатую вращающую печь (4) вместе с восстановителем. Время твердофаз-

ного восстановления может составлять от 60 до 180 мин при температуре 1400…1450°С. Металлизованный порошок руды вместе с остаточным углем (большая часть золы) загружается через полый электрод плазменной печи (5). Для улучшения газопроницаемости шихты, к металлизованным порошкам может быть добавлена кусковая руда, окатыши или брикеты, поставляемые с горно-обогатительных комбинатов.

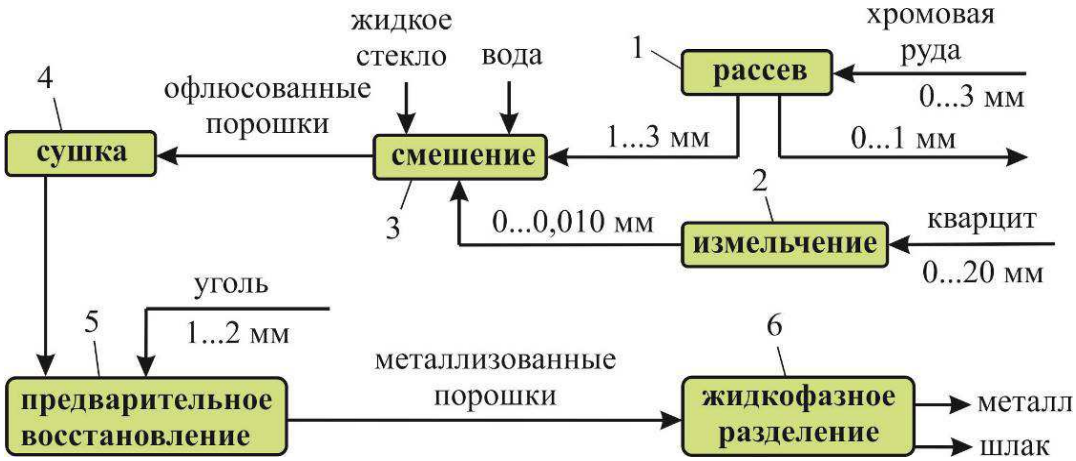


Рис. 13. Технологическая схема получения углеродистого феррохрома с использованием неокускованной мелочи хромовых руд: 1 – грохот; 2 – мельница; 3 – мешалка; 4 – сушильная печь; 5 – обжиговая трубчатая печь; 6 – печь постоянного тока;

Таким образом, на наш взгляд, могут быть решены несколько задач:

- хромовую руду размером 0…3 мм можно утилизировать без предварительного окускования, что сократит энергозатраты в ГОК и приведет к снижению экологической нагрузки на окружающую среду;
- можно частично заменить дорогостоящие восстановители – кокс, антрацит в процессе выплавки углеродистого феррохрома;
- можно снизить удельный расход электроэнергии и увеличить производительность печи 50…60% по сравнению с традиционной технологией.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

- подтверждено, что в богатых хромовых рудах Кемпирсайского массива рудные зерна представлены преимущественно первичным мало измененным феррихромпикотито $(Mg^{2+},Fe^{2+})(Fe^{3+},Cr^{3+},Al^{3+})_2O^{2-}{}_4$, а цементирую-щая пустая порода силикатами сложного состава $(Mg^{2+}{}_x,Fe^{2+}{}_yNi^{2+}{}_z)Si^{4+}O^{2-}{}_4$;
- подтверждено, что, как и в сильно метаморфизованных бедных уральских рудах, зерна шпинелида в которых пронизаны сеткой заполненных силикатной фазой трещинами, восстановление металлов в богатых хромовых рудах при отсутствии силикатных прожилок протекает также по электрохимическому механизму;
- показано, что вследствие отсутствия силикатных прожилок, которые в сильно метаморфизованных бедных рудах являются проводниками электронов внутрь рудных зерен, восстановительный процесс в зернах первичного малоизмененного шпинелида распространяется фронтально от поверхности и медленнее по сравнению с бедными рудами;
- впервые экспериментально разделены процессы восстановления хрома и железа и образования их карбидов. Показано, что первичным продуктом карботермического восстановления хрома и железа из хромовых руд является безуглеродистый феррохром (α-FeCr).

Карбидная фаза в виде комплексных карбидов железа и хрома образуется на поверхности зерен шпинелида в условиях непосредственного контакта углерода с восстановленными металлами;

- установлено, что твердофазное восстановление железа и хрома в шпинелидах происходит одновременно и протекает по типу периодических реакций: вначале быстрее восстанавливается железо, но по мере уменьшения локальной концентрации скорость его восстановления уменьшается и возрастает скорость восстановления хрома. С уменьшением локальной концентрации хрома вновь возрастает скорость восстановления железа. Результатом периодического характера таких реакций является зерненная структура первичного сплава α-FeCr, разные зерна которого отличаются соотношением концентраций хрома и железа;
- установлено, что при карботермическом восстановлении на поверхности зерен мало измененного шпинелида вследствие непосредственного контакта углерода восстановителя с восстановленными хромом и железом образуется сплошная оболочка карбидов. Образование сплошной карбидной оболочки препятствует извлечению из шпинелида анионов кислорода и блокирует восстановительный процесс. Разрушение карбидной сплошной карбидной оболочки за счет повышения температуры до 1500°С позволяет полностью завершить процесс твердофазного восстановления с получением твердого оксидного остатка, образованного преимущественно оксидами магния и алюминия;
- установлено, что углерод и высшие карбиды хрома (и железа) на поверхности зерен шпиелида способны извлекать из кристаллической решетки шпинели катионы хрома и железа с образованием на поверхности низших карбидов. Результатом этого является рост карбидной фазы на поверхности и растворение ранее выделившейся металлической фазы в объеме шпинели. Это свидетельствует о том, что реакция образования карбидов носит окислительный по отношению к металлам характер;
- впервые экспериментально показано, что при карботермическом восстановлении металлов из хромовых руд естественным образом образуются два встречно работающих концентрационных элемента – по кислороду и по хрому (и железу);
- впервые экспериментально показано, что создание на поверхности хромшпинелида искусственной силикатной оболочки, являющейся твердым электролитом с большим количеством анионных вакансий, существенно ускоряет электрохимические процессы восстановления и карбидообразования;
- предложена и в лабораторных условиях проверена двухстадийная технология получения углеродистого феррохрома: твердофазная металлизация хромового концентрата с нанесенной на поверхность зерен шпинелида силикатной фазой и последующее разделение продуктов восстановления плавлением. При относительно низких параметрах процесса металлизации (температура 1400°С, время 3 часа) удалось достичь степени извлечения Cr до 95% и Fe до 96%.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Рощин В.Е., Рощин А.В., Ахметов К.Т. Механизм и последовательность восстановления металлов в решетке хромшпинелида // Металлы, 2014. №2. – с. 3–10.
2. Рощин В.Е., Рощин А.В., Ахметов К.Т., Поволоцкий В.Д., Гойхенберг Ю.Н. Формирование металлической и карбидных фаз при получении углеродистого феррохрома: теория и

эксперимент // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», 2015. №1. – С. 5–19.

3. Ахметов К.Т., Рощин В.Е. Жидкофазное разделение металлизованной мелочи хромовой руды // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – Выпуск 15. – Челябинск: Изд-во. ЮУрГУ, 2015. №4. – с. 57–62.

4. Рощин В.Е.,Рощин А.В.,Ахметов К.Т., Салихов С.П. Роль силикатной фазы в процессах восстановления железа и хрома и их окисления с образованием карбидов при производстве углеродистого феррохрома. Металлы. 2016, №5. – с. 11-22 .

Другие публикации:

5. Roschin V.E., Roschin A.V., Akhmetov K.T., Mechanism and Sequence of the Metal Reduction in the Lattice of Chromospinelides. Russian Metallurgy (Metally). 2014, No. 3, pp. 173–178.

6. Akhmetov K.T., Roschin V.E. Solid phase reduction of iron and chromium in the crystal lattice of ferrihrompikotit // The thirteenth international ferroalloys congress. Kazakhstan, Almaty, 2013. – pp. 527–534.

7. Рощин В.Е., Рощин А.В., Ахметов К.Т. Влияние карбидообразования на процессы твердофазного восстановления металлов в комплексных оксидах // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XV международной конференции. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2013. – с. 140–145.

8. Ахметов К.Т., Рощин В.Е. Получение углеродистого феррохрома жидкофазным разделением предварительно восстановленных хромовых руд // Шестой международный форум «Уральская промышленно-экономическая неделя»: – Челябинск: Челябгипромез, 2014. – с. 100–101.

9. Рощин В.Е., Рощин А.В., Ахметов К.Т. Углерод – восстановитель и окислитель хрома // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XVI межд. конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2015. – с. 138–142.

10. Ахметов К.Т., Рощин В.Е. Получение углеродистого феррохрома методом жидкофазного разделения металлизованных хромовых руд // VIII молодежная научно-техническая конференция «Молодежь – будущее компании»: – Актобе: ERG, 2015. – с. 84–96.

11. Ахметов К.Т.,Рощин В.Е. Технология предварительного восстановления при производстве углеродистого феррохрома. Тезисы докладов восьмого международного промышленного форума «Реконструкция промышленных предприятий – прорывные технологии в металлургии и машиностроении»: – Челябинск: Челябгипромез, 2016. – с. 45

Библиографический список

1. Рощин А.В. Кристаллохимические преобразования в оксидах при металлизации бедных и комплексных железных руд: дис. д-ра тех. наук: 02.00.04 / – М., 2007. – 260 с.

2. Рощин В.Е. Селективное восстановление металлов в решетке комплексных оксидов / В.Е. Рощин, А.В. Рощин // Металлы. – 2013. – №2. – с.12–17.

3. Рощин В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов / В.Е. Рощин, А.В. Рощин // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2013. – №5. – с. 44–54.

4. Рощин В.Е. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд / В.Е. Рощин, А.В. Рощин, Н.В. Мальков // Электрометаллургия. – 2000, – №6. – с. 38-44.

5. Рощин В.Е. Элементарные акты восстановления и превращения кристаллической решетки оксидов в металлическую / В.Е.Рощин, А.В.Рощин // В кн.: Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV международной конференции, часть 1. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013. – с. 13–21.

6. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела / В.И. Фистуль. – М.: Металлургия, 1995. – Т. II. – 450 с.

7. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов – М.:Металлургиздат, 1963. – 398 с.