

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

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»

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор В.Е. Рошин

Челябинск – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	
1.1. Роль предварительного восстановления железа и хрома из оксидов хромовых руд при производстве углеродистого феррохрома	10
1.2. Существующие общие представления о механизме твердофазного восстановления металлов из оксидов	18
1.3. Существующие представления о механизме твердофазного карботермического восстановления железа и хрома из оксидов при производстве углеродистого феррохрома	26
1.4. Основные положения теории селективного восстановления железа в кристаллической решетке комплексных и бедных руд.....	28
1.5. Заключение по главе 1	33
 ГЛАВА 2. МЕХАНИЗМ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ХРОМШПИНЕЛИДОВ	
2.1. Объекты и методы исследования	35
2.2. Исследования исходных материалов	38
2.2.1. Хромовая руда	38
2.2.2. Восстановитель.....	43
2.2.3. Дериватографический анализ карботермического восстановления металлов из оксидов хромовых руд	46
2.3. Методика и результаты экспериментов по совместному восстановлению железа и хрома в кристаллической решетке хромшпинелидов	48
2.3.1. Результаты восстановления металлов при температуре 1400°C	48
2.3.2. Результаты восстановления металлов при температуре 1500°C.....	52
2.4. Обсуждение экспериментальных результатов.....	54
2.5. Заключение по главе 2	59

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА

3.1. Восстановление металлов в одиночных кристаллах хромовой шпинели, вкрапленных в силикатную фазу дунита	62
3.2. Влияние искусственной силикатной оболочки, нанесенной на поверхность рудных зерен	65
3.2.1. Влияние оболочки из дунита	66
3.2.2. Влияние оболочки из шлака	67
3.2.3. Влияние оболочки из кварцита	68
3.2.4. Влияние оболочки из смеси шлака с кварцитом	68
3.2.5. Влияние оболочки из смеси дунита с кварцитом	69
3.3. Анализ результатов	73
3.4. Заключение по главе 3	76

ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМ СОВМЕСТНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА

4.1. Электрохимическая природа процесса восстановления	78
4.2. Окислительная суть процесса образования карбидов	82
4.3. Роль флюсующей добавки кварцита при производстве углеродистого феррохрома	88
4.4. Жидкофазное извлечение феррохрома из продуктов твердофазной металлизации	89
4.5. Заключение по главе 4	98

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ	99
--	-----------

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	105
------------------------------	------------

Литература.....	108
------------------------	------------

Приложение	118
-------------------------	------------

ВВЕДЕНИЕ

Хром является одним из основных легирующих элементов в производстве стали многих марок, в частности, нержавеющей. Для легирования стали хром используют в виде феррохрома. В зависимости от содержания углерода производят углеродистый, низкоуглеродистый и среднеуглеродистый феррохром. Основное количество хрома производится и потребляется в виде углеродистого феррохрома, который получают восстановлением хрома и железа хромовых руд углеродом и в котором хром и железо связаны с углеродом в комплексные карбиды. Поэтому карботермическое восстановление и извлечение этих металлов из оксидов хромовых руд играет важную роль в металлургическом производстве. Большое значение имеет не только знание механизма восстановления хрома и железа, но и четкое представление механизма процессов карбидообразования, а также влияние на эти процессы вида, состава и структуры исходных материалов при нагреве хромовых руд в контакте с углеродсодержащим восстановителем.

При производстве чугуна в доменных и ферросплавов в рудотермических печах по традиционным технологиям процессы восстановления металлов из оксидов совмещены с процессами плавления материалов. Совмещение в одном агрегате процессов восстановления и плавления требует использования высококачественных исходных материалов – богатых кусковых руд, специально изготовленного агломерата, окускованного тем или иным способом и спеченного рудного материала мелких фракций и, самое главное, дорогого и дефицитного кокса. В последние годы в мире активно разрабатываются и внедряются методы, основанные на разделении процессов восстановления и плавления, для проведения которых используются два независимых агрегата. Использование вместо одного универсального агрегата – доменной или рудотермической печи двух специализированных – восстановительного и плавильного позволяет существенно снизить требования к качеству исходных материалов, в том числе, к рудам и восстановителю, снизить и даже исключить потребность в коксе.

Наиболее широко предварительное восстановление используется для предварительной металлизации железных руд. Согласно данным ведущей в мире по

металлизации руд фирмы Midrex имеющиеся в мире мощности для производства железа прямого восстановления составляет более 86 млн. т железа в год и продолжают интенсивно наращиваться.

Наряду с технологиями предвосстановления железа в мире интенсивно изучается возможность применения данного подхода к металлизации других, в частности хромовых, руд [1]. Так, на заводе ферросплавов Xtrata в г. Лидинбурге (ЮАР) предварительное восстановление хромовой руды осуществляется с 1977 года. На совместном предприятии Lion фирм Merafe и Xtrata в г. Стилпуэрт (ЮАР) предварительному восстановлению по технологии Премус подвергают гранулированную вместе с коксиком хромитовую мелочь. В качестве связки при грануляции используют бентонит. Достигается предварительное восстановление 90% железа и до 50% хрома. Это позволяет уменьшить расход электроэнергии в рудотермической печи на 40% (с 3,9 до 2,4 МВт·ч/т).

В 2014 году на Актюбинском ферросплавном заводе введен в эксплуатацию цех №4 для выплавки углеродистого феррохрома в дуговых печах постоянного тока. Технология плавки в этих печах предусматривает использование рудной мелочи, непрерывно подаваемой через отверстие в своде на поверхность жидкого шлака в зону открыто горящей дуги. Таким образом, рудотермические печи этого цеха работают по принципу сталеплавильных печей, например Оскольского электрометаллургического комбината, использующих в шихте предварительно восстановленные железорудные окатыши. Поэтому и в цехе №4 АЗФ, по-видимому, целесообразно подвергать рудную мелочь предварительной металлизации. Однако процесс предварительной металлизации, в частности, механизм карботермического восстановления хромовых руд, изучен недостаточно.

Механизму твердофазного карботермического восстановления металлов из комплексных руд, в том числе хромитовых, была посвящена диссертация на соискание степени доктора технических наук А.В. Рощина [2]. Он экспериментально установил, что в комплексных рудах, в том числе хромовых, выделение восстановленных металлов возможно не только в точках контакта твердых реагентов – углерода восстановителя и оксидов руды, но и в объеме кусков руды на значи-

тельном расстоянии от места взаимодействия реагентов. Он теоретически обосновал электрохимический механизм восстановления, при котором имеет место 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 им была исследована, по-существу, лишь начальная стадия карботермического восстановления металлов в хромовых рудах. При этом объектом его 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.

В данной работе объектом исследования 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 практически 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 предметом данной работы.

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 последовательность восстановления металлов в комплексных оксидах Кемпирсайских богатых хромовых руд, в которых практически отсутствуют силикатные прослойки. Отличительной особенностью процесса восстановления в богатых рудах 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.

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 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 карбидообразующему металлу) 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.

Практическая значимость работы:

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

1. использование рудной мелочи позволяет использовать ее без предварительного окускования;

2. нанесения искусственной силикатной оболочки на поверхность частиц хромовых руд позволяет интенсифицировать процессы при относительно невысокой ($\sim 1400^{\circ}\text{C}$) температуре;

3. подтверждена возможность использования энергетических углей в качестве восстановителя вместо дорогостоящих кокса, антрацита;

4. использование предварительной твердофазной металлизации увеличивает производительность печи и технико-экономические показатели по сравнению с традиционной технологией.

Положения, выносимые за защиту.

Электрохимический механизм восстановления металлов и образования карбидов при твердофазном карботермическом восстановлении в рудных зернах богатых хромовых руд:

- последовательность протекания реакций восстановления металлов и образования карбидов при производстве углеродистого феррохрома;
- первичным процессом при производстве углеродистого феррохрома является восстановление хрома и железа из комплексных оксидов хромовых руд с образованием сплава безуглеродистого феррохрома (α -FeCr);
- образования карбидов хрома и железа с формированием углеродистого сплава происходит вследствие взаимодействия уже восстановленных металлов с углеродом и является вторичным процессом производства углеродистого феррохрома;
- окислительный характер реакций образования карбидов;
- роль силикатных фаз в процессах производства углеродистого феррохрома заключается не только в снижении температуры плавления шлака, но и в выполнении функции твердых электролитов в гальванических элементах, обеспечивающих одновременное протекание двух противоположных электрохимических процессов – восстановление хрома и железа и образование карбидов;
- одновременное протекание двух противоположных процессов – восстановления металлов и связывания их в карбиды (окисления металлов), снижает энергетический барьер ионизации катионов, улучшает кинетику обмена электронами в системе восстановитель–катионы металлов–окислитель и, тем самым, оказывает положительное влияние на процесс образования углеродистого феррохрома.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности ВАК 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов по п.10 «Твердофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов».

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

Достоверность результатов подтверждена комплексом исследований количественного и качественного состава фаз, количественное изменение кристаллоло-

химических превращений с использованием современных аттестованных методик и поверенных средств измерений. Полученные результаты экспериментов согласуются с результатами экспериментов других исследований, развиваемых общие положения селективного восстановления металлов.

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; Магнитогорск, 2015), VI и VII международном промышленном 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 рисунка, 8 таблиц и 5 приложений.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Роль предварительного восстановления хрома и железа из оксидов хромовых руд при производстве углеродистого феррохрома

Развитие энергетической промышленности в первой половине XX века дало возможность использование электрической энергии в качестве основного вида источника тепла при выплавке стали и ферросплавов в электрических печах.

В ферросплавной промышленности традиционным способом производства углеродистого феррохрома является плавка кусковых хромовых руд размеров (10...70 мм) в открытых, а также в закрытых печах мощностью 10...40 МВ·А. В качестве восстановителя используется высококачественный кокс, антрацит, полукокс (размеры 25 мм) с добавлением флюса – кварцита, а также небольшими добавками шлака от производства силикохрома [3-6]. Использование флюса и шлака позволяет ускорить восстановительные процессы, протекающие в верхних горизонтах печи, и ускорить формирование шлаковой фазы в процессе жидкофазного разделения. Для снижения удельного расхода электроэнергии, увеличения производительности печей в состав шихтовых материалов наряду с кусковыми рудами рекомендовано использование окатышей и брикетов из тонкомолотых руд. При этом решаются проблемы утилизации мелочи хромовых руд, вырабатываемой при добыче кусковых хромовых руд. Это некондиционные хромиты (около 13,4 млн. т, размеры 0...10 мм, содержание Cr_2O_3 35,3%,) [6].

Наряду с традиционными схемами получения чугуна и ферросплавов, когда процессы восстановления металлов из оксидов совмещены с процессами плавления материалов в доменных и ферросплавных печах, в последние годы в мире активно начинают осваиваться методы, основанные на разделении процессов восстановления и плавления. Использование вместо одного универсального технологического агрегата двух специализированных позволяет существенно снизить требования к качеству исходных материалов, в частности, к рудам и восстановителю, снизить расход кокса.

В настоящее время технологии предварительной металлизации (предвосстановления) широко используются при производстве чугуна и стали. Так,

по данным Midrex по состоянию на 2015 год мировое производство стали прямого восстановления составляет более 93 млн. т [7-9]. Наряду с технологиями прямого восстановления железа, основанного на процессах твердофазного восстановления железа из оксидов железных руд [10-13], возможно применение данного подхода к металлизации других, в частности хромовых руд различного генезиса [14-21].

В работе [22] описываются результаты проведенных испытаний по восстановлению хромитовой мелочи в твердом состоянии с использованием газовой смеси из природного газа, водорода и азота. В работе отмечается, что около 47% вводимой энергии необходимо для протекания реакций восстановления железа и хрома из оксидов, а до 40% энергии затрачивается на нагрев исходных материалов. Замена электричества на более дешевой источника энергии позволяет существенно снизить расходы на получение феррохрома. Авторами отмечается, что использование в качестве восстановителя кокса требует нагрева материалов до температуры активного взаимодействия оксидов с углеродом, в то время как взаимодействие оксидов с компонентами природного газа с точки зрения термодинамического протекания процесса наиболее выгодно при меньших значениях температуры. Так, при восстановлении мелочи хромовой руды крупностью менее 75 мкм в лабораторной печи кипящего слоя с температурой не более 1200°C в течение 7 часов отмечено полное восстановление хрома и железа до карбидов. В статье [22] приведена технологическая схема опытной линии производительностью 1 т/час, включающей вращающуюся обжиговую печь, реактор кипящего слоя для поддержания температуры материала на уровне 1150°C и наклоняющуюся электропечь. Линия предназначена для определения оптимального состава, давления и температуры газовой смеси, необходимой для достижения максимального восстановления и снижения расхода электроэнергии при выплавке высокоуглеродистого феррохрома.

На основании выполненных исследований в сделаны следующие выводы:

- после внедрения процесса ожидаемое снижение удельного расхода электроэнергии для выплавки феррохрома составит около 50% (от текущих 3800 кВт·час/т);

- ожидается снижение расхода твердого углерода до 1/3 от текущего расхода (около 420 кг/т);
- отпадает необходимость в окусковании мелочи руды, так как предварительно восстановленная мелкая фракция руды с температурой выше 1000°C подается непосредственно в электродуговую печь. Следовательно, можно полностью избежать затрат на окускование;
- снижается удельное количество выбрасываемого из электропечи в атмосферу диоксида углерода. Отходящий из реактора кипящего слоя газ используется для предварительного нагрева мелочи хромитовых руд во вращающейся обжиговой печи.

В работе [23] рассматриваются эксперименты по восстановлению синтетического и природного хромитов в смеси метана и водорода по реакции гидрогенизации углерода и карбидных соединений. Было изучено восстановление хромитоуглеродных окатышей в среде водорода. Рассматривались кинетические характеристики получения губчатого феррохрома. Опыты по восстановлению проводились при температурах более 800°C. Высокая скорость восстановления хрома достигается при температуре 1000°C.

Восстановление основных компонентов синтетического хромита – железа и хрома происходило одновременно, а другие оксиды (MgO , Al_2O_3) не восстанавливались при данных температурах. Газовые продукты обладали высоким восстанавливающим потенциалом и содержали смесь H_2 и CH_4 без CO_2 .

Восстановление хромитов происходило одностадийно при содержании углерода, необходимом для завершения восстановления $FeO \cdot Cr_2O_3$ до образования Fe_3C , Cr_3C_2 . При задании стехиометрического количества углерода в состав окатышей процесс восстановления проходил в несколько стадий. Первая стадия характеризовалась образованием Fe_3C , Cr_3C_2 за счет гидрогенизации углерода - образованный метан не восстанавливал остаточные количества хромита. В последующих стадиях восстановление остаточного хромита протекало с участием метана, образованного в процессе гидрогенизации карбидов Fe_3C , Cr_3C_2 и низших

карбидов, в конечном счете, данный процесс привел к получению феррохрома почти без углерода.

Восстановление происходило по топохимической реакции. По результатам совокупности изотермических экспериментов установлено, что значения энергии активации восстановления $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ равны 196,1 и 280,3 кДж/моль для первой и второй стадий соответственно.

В статье [24] показано, что оксид трехвалентного хрома может быть восстановлен в газовой смеси водорода и метана до металлического хрома или его карбидов. Механизмы и условия протекания этих реакций определены с применением моделирования разложения метана посредством регулируемой подачи углерода. Данная работа является основой для исследований в области восстановления хромитовых руд в коксовой печи или природным газом. Рассматриваемый в работе процесс представляет экономический интерес, т.к. существует общеизвестный процесс удаления кислорода монооксидом углерода, при этом используется восстановительный потенциал образовавшихся газов. Были собраны данные по кинетике процесса и установлено, что реакция восстановления между твердыми фазами углерод-оксид хрома является суммарной, состоящей из трех простых реакций. В этом процессе водород участвует как катализатор, несмотря на то, что монооксид углерода уменьшает эффект катализа при температурах ниже 1200°C.

Наряду с процессами, в которых в качестве восстановителя при предварительной металлизации используются газы, более традиционными являются процессы, основанные на твердофазном восстановлении железа и хрома твердым восстановителем.

В статье [25] отмечается, что, несмотря на то, что предвосстановление хромитовых руд распространено существенно меньше, чем предвосстановление железных руд, существуют два коммерчески успешных предприятия – Shunan Denko в Японии и СМІ в ЮАР, на которых реализована технология Showa Denko Solid-State-Reduction of chromite ore (процесс твердофазного восстановления хромитов SRC), и которые признаны наиболее энергоэффективными в мире.

В работах [26,27] отмечается, что существующая технология в результате удорожания и дефицита кокса, а также переход от философии максимальной металлизации к философии максимальной энергоэффективности печи привели к созданию более эффективного процесса Remus. В этой технологии используются Южно-Африканские хромовые руды со средним содержанием 44...50% Cr_2O_3 . Технология представляет собой получение хромоугольных окатышей, их восстановительный обжиг во вращающейся трубчатой печи и довосстановление горячих окатышей в закрытой рудовосстановительной печи с утилизацией CO . За счет предварительного восстановления и подогрева во вращающейся печи общее потребление электроэнергии в процессе на 1/3 меньше, чем по традиционной технологии выплавки, дополнительно снижается примерно на 1/3 и количество отходящих газов. К основным особенностям этого процесса можно отнести:

- использование дешевой мелочи антрацита в качестве восстановителя с бентонитом в качестве связующего вещества при производстве окатышей;
- использование кислорода при обжиге окатышей;
- пониженная степень металлизации. Известно, что чем она выше, тем больше требуется времени для ее достижения, что снижает производительность печи. Снижение степени металлизации по предварительным данным автора должно компенсироваться тем, что на 31% возрастает количество энергии, введенной в обжиговой печи. Это должно приводить к 54%-ному повышению производительности при производстве феррохрома.

Альтернативой являются технологии, аналогичные разработкам Midrex и ITmk3 в области получения металлического железа из железных руд. Так, в работе [28] изучался процесс восстановления предварительно окисленных хромитовых руд в форме рудоугольных окатышей при высоких температурах (1500°C) с использованием угля в качестве восстановителя. Известно, что предварительное окисление повышает реакционную способность хромитов и облегчает их дальнейшее восстановление. Поэтому целью исследований в работе [28] являлась разработка процесса восстановления окисленной хромитовой руды, который способствует снижению расхода электроэнергии и кокса в производстве феррохрома.

В начале проведения экспериментов хромитовая руда была окислена при температуре 900°C в атмосфере воздуха с выдержкой 2 часа и использовалась как основной материал в проведении экспериментов. В период предварительного окисления хромитовой руды, присутствующий в шпинели оксид FeO окисляется до Fe₂O₃, формируя выделения новой фазы по кристаллографическим плоскостям {111} зерен хромшпинелида [28].

В процессе восстановления предварительно окисленной руды были получены рудоугольные окатыши, в которых в качестве восстановителя применен уголь, а также добавлены флюсующие добавки (известь и кварц). Изучалось влияние количества угля-восстановителя, флюсов и степени окисленности хромита на металлизацию руды. Максимальная степень металлизации составила 82% для железа и 77% для хрома при 50% избытке углерода сверх необходимого на восстановление. Отмечается, что при дальнейшем повышении избытка углерода увеличивается его доля в продуктах восстановления, а степень металлизации железа и хрома снижается. Предварительное окисление при температуре 1200°C в течение 90...110 минут благоприятно влияет на последующее восстановление железа и хрома. При дальнейшем увеличении времени окислительной выдержки степень металлизации железа и хрома не увеличивается. Добавка кварца была выбрана исходя из количества SiO₂, необходимого для связывания MgO хромита в шлак оксидами кремния и алюминия [28].

Отмечено, что добавка извести способствовала формированию жидких при 1500°C шлаков и облегчила разделение металла и шлака. При выдержке при этой температуре 2,5 часа получены металлические частички, содержащие ~61% Cr, до 30% Fe и шлак. Продукты восстановления (шлак и металл) легко разделились физической сепарацией, как это происходит в технологии ITmk3. Содержание Cr₂O₃ в шлаке составило 26,5%, общее количество железа 6,1%.

Описанные эксперименты проводились на рудах, существенно отличающихся по составу от казахстанских. Поэтому представляет интерес работа [29], в которой опубликованы результаты экспериментов по предвосстановлению и плавке хромитовых руд Кемпирсайского месторождения (г. Хромтау, Казахстан), полу-

ченных при разведке и разработке проекта «Восход – Хром». В работе детально исследован минералогический состав руд, проведены лабораторные эксперименты по кинетике восстановления и руднотермической плавке казахстанских руд.

Показано, что степень восстановления руд, измельченных до фракции – 75 мкм (80%), составила более 70% Cr и 80% Fe. Несмотря на то, что температура ликвидус превышает 1700°C, успешное разделение металла и шлака происходит уже при температуре 1750°C. Содержание хрома в сплаве превышает 67%, также наблюдается высокое соотношение хрома и железа. Степень извлечения хрома в сплав предполагается на уровне 95%.

Аналогичная двухстадийная технология осуществляется корпорацией Outokumpu (Финляндия) и CODIR (Германия) [30-33]. Обогащенные концентраты (~ 44% Cr₂O₃) хромовой руды финских месторождений Кеми измельчают до –74 мкм, добавляют связующие добавки, окомковывают с получением окатышей диаметром 11...13 мм, сушат, предварительно восстанавливают в трубчатой печи при 1350...1450°C и плавят в РВП. Удельный расход электроэнергии в обоих случаях снижается до 3000 кВт/т (Outokumpu) и 1200 кВт/т (CODIR).

Наряду с зарубежными исследованиями твердофазного восстановления металлов из оксидов хромовых руд, окускованных в виде окатышей и брикетов, в настоящее время изучается твердофазное восстановление металлов из оксидов хромовых руд кемпирсайского месторождения. В работе [34] приведены результаты исследования добавок флюсующих материалов на степень металлизации тонкомолотых хромовых руд (–75 мкм), спрессованных в брикеты. Исходные тонкомолотые материалы (руда, бокситы, глина) фракции –74 мкм были тщательно перемешаны с бокситом, в другом случае глиной. Полученные смеси прессовали в брикеты на гидравлическом прессе и подвергали твердофазному восстановлению. В качестве восстановителя использовались угли. В ходе эксперимента при температуре 1500°C с изотермической выдержкой 30 мин степень металлизации хрома при добавке боксита (~45% Al₂O₃, ~16% SiO₂) составила 90%, а при добавках глины (~ 16% Al₂O₃, ~58% SiO₂) достигла 95%.

Обобществляя литературный обзор по твердофазному восстановлению хрома и железа из хромовых руд различных месторождений и применение металлизированных окатышей и брикетов в качестве исходных шихтовых материалов, используемых в конечной выплавке в руднотермических печах, вышеуказанные авторы дают следующую оценку преимуществ процесса предвосстановления:

- значительное снижение расхода электроэнергии на плавку (до 60%) при общем росте энергопотребления по причине низкого КПД на этапе предвосстановления;

- необходимость оптимизации добавки кремнезема с целью снижения температуры ликвидус, расхода электроэнергии и повышения степени извлечения. Однако, высокие соотношения MgO/Al_2O_3 в руде вызывают необходимость проведения процесса плавки при более высоких температурах, чем при плавке типичных южно-африканских руд;

- ожидается, что высокие соотношения MgO/Al_2O_3 в шлаке позволят работать при высоких температурах в рудовосстановительной печи, которые в свою очередь приведут к высокой степени восстановления хрома. Также существует возможность достижения высокой степени восстановления хрома, если исключить улет оксидов, т.е. когда используется высокая доля мелкой руды относительно кусковых материалов;

- снижение разницы от использования печей постоянного и переменного тока по мере роста степени предвосстановления;

- предполагается, что свойства получаемого шлака будут совместимы с материалом (магнезит) футеровки печи;

- получение предварительно восстановленного материала в трубчатой печи является перспективной технологией, однако процесс предвосстановления в печи с вращающимся подом представляет интересную альтернативу. Рост цены на электроэнергию в некоторых регионах вызывает большой интерес к такому рода технологиям.

1.2. Существующие общие представления о механизме твердофазного восстановления металлов из оксидов

Вопросам восстановления металлов углеродом из оксидов посвящено большое количество работ, однако до настоящего времени единая модель карботермического восстановления термодинамически прочных оксидов полностью не разработана. Существует несколько частных моделей, которые в зависимости от типа оксида и конкретной ситуации описывают процесс твердофазного восстановления:

В *диссоциативной* теории считается, что восстановление металла из оксида осуществляется в результате термического диссоциации оксида на металл и кислород. Газообразный кислород, абсорбируясь на поверхность углерода, взаимодействует с ним, образует оксиды углерода [35]. Данная теория распространена для термодинамически непрочных оксидов, таких как Ag_2O , MnO_2 , Mn_2O_3 . Согласно исследованиям Е.П. Татиевской, Г.И. Чуфарова при диссоциации оксидов MnO_2 , Mn_2O_3 в интервале температур 750...1250 °С давление кислорода в газовой фазе вырастает от 8 до 800 мм рт. ст. Выделившийся кислород согласно данной теории может взаимодействовать не только с углеродом с образованием монооксида углерода, но и с активными металлами, у которых сродство к кислороду больше чем у марганца [36].

Контактная теория восстановления утверждает наличие взаимодействия в точках контакта оксида металла с углеродом [37]. В классической теории восстановления данный процесс получил название «прямое» восстановление – непосредственно взаимодействие углерода с оксидом. Следует отметить, что такая схема восстановления широко применяется в термодинамических расчетах температуры начала восстановления в реакциях взаимодействия твердого углерода с восстанавливаемым оксидом [38]. Контактная схема восстановления широко используется при описании процессов ферросплавного производства с использованием реакций восстановления до металлов и до карбидов. Например, производство ферромарганца карботермическим методом описывают последовательными реакциями восстановления высшего оксида MnO_2 до низшего оксида MnO , которые

протекают в верхних горизонтах печи, и лишь оксид MnO , в конечном счете, восстанавливается твердым углеродом [39].

При выплавке ферросиликоалюминия карботермическим способом в шихте используют высокзолые отходы углей, например Экибастузского месторождения. Эти отходы содержат 49-74% золы с содержанием 62...66% SiO_2 и 30...33% Al_2O_3 . В шихту вводят дополнительно кварцит с железной стружкой. Восстановительные процессы протекают по контактной схеме восстановления твердым углеродом с образованием сложных комплексных карбидов металлов Al_4SiC_4 , металлических фаз переменного состава FeAl_6 , FeAl_3 , Fe_2Al_5 [40]. В тех или иных случаях, контактная схема не описывает механизм и последовательность восстановления металлов из оксидов рудных материалов, а лишь описывают фазовую характеристику процессов. Исходя из характеристики процессов, делают заключение и о последовательности фазовых превращений оксидов до металлов, описывают термодинамическую модель восстановления.

В *адсорбционно-автокаталитической* теории восстановления основным восстанавливающим агентом является монооксид углерода CO . Монооксид углерода CO непрерывно воспроизводится в присутствии твердого углерода по реакции газификации $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ [41-43]. Такая схема восстановления широко описывается в научно-технической литературе по производству сплавов на основе железа, марганца, хрома и др. Например, авторы [44] отмечают роль газообразного восстановителя CO на последовательные реакции восстановления железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ по общепринятому механизму А.А. Байкова. В доменном процессе для улучшения газопроницаемости шихтовых материалов по всему столбу доменной печи выбирают разные размеры рудных и флюсующих материалов, а также восстановителей. Исходя из этого, естественно контакт между восстановителем и восстанавливаемыми металлами из рудных материалов ограничен. Здесь в процессе восстановления участвует не только контактная схема восстановления, но и косвенное восстановление монооксидом углерода, который воспроизводится по реакции газификации углерода вследствие взаимодействия газо-

образного диоксида углерода CO_2 (продукта реакции восстановления) с углеродом (кокс, полукокс) [45].

Из курса теории металлургических процессов известно [46,47], что процессы восстановления оксидов железа зависят от соотношения смеси CO/CO_2 и температурах. При температуре выше 570°C соотношением CO/CO_2 как 20/80 процесс восстановления магнетита Fe_3O_4 в вюстит FeO с выделением диоксида углерода CO_2 . Далее при температуре выше 570°C (например, при 700°C) соотношением компонентов газовых фаз $\text{CO}/\text{CO}_2 = 36/65$ соответствует области восстановления магнетита Fe_3O_4 до вюстита FeO и лишь при соотношении газовых компонентов CO/CO_2 как 80/20 вюстит FeO восстанавливается до металлического железа Fe . При восстановлении регенерируется CO вследствие взаимодействия выделившегося диоксида углерода CO_2 с твердым углеродом. Монооксид углерода снова восстанавливает оксиды металлов последовательно по механизму А.А. Байкова [48].

Аналогичной *адсорбционно-автокаталитической* теории восстановления существует еще одна теория восстановления металлов твердым углеродом – *газофазно-твердофазная* схема. В этой теории роль восстановителя отводится газообразному субоксиду углерода C_3O_2 , который распадается на поверхности твердого оксида на монооксид углерода и атомарный углерод, которые и являются непосредственными восстановителями металлов из оксидов [49-52]. Например, авторы работы [53] отмечают, что основным фактором восстановления металлов являются переносчики углерода, который доставляется к поверхности зерен оксида газообразными углеродосодержащими молекулами. В качестве переносчиков углерода называют индивидуальные молекулы и радикалы, например, C_3O_2 , CH_4 , CN_3 , CN_2 , CN и др., которые в результате многократного соединения и распадов, например по реакциям $\text{C}_3\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{C}^* + 2\text{CO}(\text{газ})$, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}^* + 2\text{H}_2(\text{газ})$, $\text{CN}_3(\text{газ}) \rightarrow \text{C}^* + 2/3\text{H}_2(\text{газ})$ доставляют на поверхность зерна оксида атомарный углерод C^* .

Существование субоксида углерода C_3O_2 было исследовано в работах [51,52], где изучали процессы карботермического восстановления металлов из индивидуальных оксидов TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 и V_2O_5 твердым углеродом. На по-

верхности твердых оксидов были выявлены газообразные компоненты брутто-составов $C_3O_{1.89} - C_3O_{2.2}$, т.е. субоксид углерода C_3O_2 . Помимо обнаружения субоксида углерода после экспериментов внутри печи был обнаружен тонкий слой сажистого углерода. Исходя из фактов существования субоксида углерода, авторы [53,54] проводили ряд экспериментов по твердофазному восстановлению хрома и железа из хромовых руд. Выявлены два параллельных процесса – газофазно-твердофазный и электрохимический процесс. Первый процесс осуществляется за счет транспортировки сажистого углерода C^* вглубь руды. Второй, параллельно протекающий электрохимический процесс, осуществляется за счет диффузии катионов (хрома и железа) и анионов в кристаллической решетке хромшпинелида по направлению к поверхности зерна. В местах стока химически взаимодействуют анионы кислорода с углеродом с образованием CO и катионы металлы с углеродом, образующие карбиды хрома и железа. Образование карбидов в процессе восстановления отмечается не только для сплавов хрома, но и для других карбидообразующих металлов [53,54].

В работе [55] делают заключение о последовательности и механизме восстановления металлов из хромовых руд на основании температуры начала восстановления твердым углеродом. Авторы считают, что при нагреве смеси руды с твердым углеродом сначала из хромита $FeO \cdot Cr_2O_3$ происходит выделение металлического железа и образование оксида хрома Cr_2O_3 . В дальнейшем выделившийся оксид хрома Cr_2O_3 взаимодействует с твердым углеродом, образует высший карбид хрома Cr_3C_2 при температурах $900...1100^\circ C$, затем идет образования промежуточного карбида Cr_7C_3 при температуре $\sim 1300^\circ C$, далее при температуре $\sim 1600^\circ C$ – низшего карбида $Cr_{23}C_6$ и, наконец, с образованием металлического хрома, $\sim 1700^\circ C$. Таким образом, согласно газофазно-твердофазной теории последовательность восстановления металлов из комплексных оксидов (хромшпинелидов) сопровождается первичным образованием карбидов хрома, а образование металлического хрома является вторичным процессом. Подробнее механизм газофазно-твердофазной схемы восстановления хрома и железа из хромовых руд будет рассмотрен в разделе 1.3.

Согласно *газокарбидной теории* восстановление происходит путем переноса углерода к оксиду металла газообразными карбидами восстанавливаемого металла [56-58]. В работе [58] приведены результаты исследований процессов пиролиза углей, диссоциации углеводородов с образованием атомарного углерода и экспериментов по исследованию восстановления марганца из марганцевых руд. Установлен бесконтактный перенос углерода от поверхности к поверхности осаждения. В первой серии экспериментов нагревали куски (1,6...5,0 мм) углей: антрацита (летучие 3%, золы 4,8%), слабоспекающихся (летучие 12,2%, золы 4,9%), жирных (летучие 30,7%, золы 5,1%). Образцы загружали в корундовые тигли и нагревали до температуры 1623 К. Все три образцы при каждом эксперименте извлекали из печи, взвешивали на аналитических весах ВЛА-20г-М, исследовали на микроскопе МИМ-7 и дифрактометре ДРОН-3М. В экспериментах с антрацитом на внутренней поверхности корундового тигля образовались графитовые волокна – сажистый углерод. По мнению авторов [59] это результат соединения отдельных атомов, образующихся в результате диссоциации углеводородных соединений ($\text{CH}_4 = \text{C}_{\text{ат}} + 2\text{H}_2$ и др.). При использовании других видов углей наблюдали выделения графитовых волокон, а на поверхности тиглей находили слой графитовых пленок толщиной $(50..100)10^{-6}$ м и массой 0,101... 0,116 г. Рентгеноструктурный анализ показал, что поверхность пленки состоит из углерода в виде графита и оксидов золы угля. Это говорит о том, что во время пиролиза угля вместе с летучими веществами выносятся в большой степени мелкодисперсные частицы угля – конгломераты глобулей графита и выделения сажистого углерода за счет разложения углеводородных соединений.

На основании этого была проведена серия экспериментов по установлению бесконтактного переноса углерода от восстановителя к поверхности кусков марганцевых руд. Эксперименты состояли в следующем. В разогретый до температур 1623...1673 К корундовый тигель, находящийся в печи Таммана, загружали восстановитель. Затем на молибденовой проволоке опускали кусочек марганцевой руды таким образом, чтобы расстояние между восстановителем и рудой составля-

ло от 10 до 15 мм. После выдержки продолжительностью 7 мин образец вынимали из печи, изучали на микроскопе МИМ-7.

Эксперименты показали, что при использовании антрацита на поверхности марганцевой руды происходило образование налета серого цвета – продукта разложения углеводородов. При использовании в качестве восстановителя других углей на поверхности образовывались блестящие графитовые пленки, которые обладают электрической проводимостью (измерено с использованием мультиметра DT 890B). Наряду с образованием тонкого налета продуктов углеводородных разложений и тонких графитовых пленок исследованиями на микроскопе МИМ-7 обнаружены металлические выделения на поверхности образцов марганцевых руд. Установлено, что при использовании этих углей происходит увеличение количества металлических включений по сравнению с антрацитом в 7,7...8,5 раз и их максимального размера до $0,9 \cdot 10^{-6}$ м. Авторы работы [59] объясняют этот факт тем, что при использовании углей происходит их пиролиз с выделением большего количества углеводородных соединений и, следовательно, большее количество углерода доставляется на поверхность марганцевой руды. При этом авторы делают заключение, что восстановление марганца из марганцевой руды идет только при наличии осажденного сажистого углерода – мелкодисперсных частиц угля и глобулей графита по общей реакции $\text{MeO} + \text{C} = \text{Me} + \text{CO}$.

В *оксид-сублимационной* теории восстановления предполагается, что восстановление идет с возгонкой оксида металла с последующей конденсацией (адсорбцией) паров оксида на поверхности твердого углерода, где и происходит восстановление [60]. Как показали эксперименты, при нагревании до температур начала восстановления оксидов MoO_3 и V_2O_5 имеет место перенос паров на поверхность восстановителя. При этом обнаружено, что скорость сублимационных процессов для MoO_3 возрастает с $0,010 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{ч}$ без присутствия восстановителя до $0,021 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{ч}$ в присутствии восстановителя. В то же время для оксида ванадия V_2O_5 скорость сублимации изменяется с $0,006$ до $0,019 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{ч}$. Авторы работы [60] объясняют этот процесс понижением парциального давления пара над окси-

дом из-за адсорбции на поверхности восстановителя, облегчающем тем самым возгонку.

Несколько иные взгляды в описании восстановительного процесса авторы работы [61] связывают с температурой начала восстановления металла из оксида, в котором при этой температуре приводит сильное «разрыхление» кристаллической решетки оксида, способствующее дальнейшему испарению. Парообразные частицы оксида адсорбируются на поверхности твердого углерода и восстанавливаются.

В ряде других работ [62] дают оценку снижения роли монооксида углерода, выступающего в качестве восстановительного агента (двухступенчатая схема) в области высоких температур. Авторы [62] объясняют это явление процессом сублимации, в результате чего атомы с разрыхленной поверхности оксида непрерывно переходят в газообразное состояние, тем самым снижая адсорбцию постороннего газа.

Аналогичные явления в процессе карботермического восстановления были изучены в работах [63,64]. В работе [63] изучены процессы кристаллохимических превращений оксидов алюминия, а также явления сублимации паров оксидов алюминия при восстановительном обжиге. Методика экспериментов заключалась в следующем. Образец корундового тигля ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) высотой 30 мм подвергали карботермическому восстановлению в нагревательной печи Таммана. Монооксид углерода в печном пространстве образовывался в результате взаимодействия кислорода воздуха с углеродом нагревателя. Температура тигля в зоне нагрева достигала 1900...2000°C. После эксперимента корунд, который в исходном состоянии был светло-серого цвета, приобрел темно-серую окраску, а ниже и выше высокотемпературной зоны на его поверхности появился конденсат в виде игольчатых кристаллов. Согласно микрорентгеноспектральному анализу на поверхности образца темно-серого цвета обнаруживаются разрыхленные участки с сильно выраженным рельефом заметно уменьшившихся в объеме зерен. Количественный микроанализ на энергодисперсионном анализаторе показал, что на поверхности отдельных зерен изменяется соотношение алюминия и кислорода, которое соот-

ветствует соединениям $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}$, Al_3O_4 , AlO , Al_2O , а также промежуточным между этими соединениями составам и составу $\text{Al}_2\text{O}_{(1-x)}$. Рентгеноструктурное исследование корунда показало, что в кристаллической решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ произошли изменения. Помимо изменения параметров произошло изменение относительных интенсивностей интерференционных линий, что также свидетельствует о появлении искажений кристаллических решеток. Исходя из этого, авторы [63] делают заключение о развитии процессов сублимации вещества этих зерен в высокотемпературной зоне. На окраине образца корундового тигля обнаруживаются слои конденсата разного состава. Петрографическое и электронно-оптическое исследование четко выявили в конденсате четыре разновидности кристаллов – $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}$, Al_3O_4 , AlO и Al_2O . При этом кристаллы оксидов Al_2O_3 , Al_3O_4 , AlO , Al_2O в проходящем свете бесцветны, а кристаллы фазы $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}$ в отличие от кристаллов исходного корунда состава $\text{Al}_2\text{O}_{(3+x)}$ окрашены в черный цвет различной интенсивности.

В работе [64], были зафиксированы аналогичные процессы сублимации в процессе восстановления кремния из его диоксида. Эксперименты по восстановлению кремния проводили в герметизированной печи Таммана с угольным нагревателем при температуре 1500°C . В качестве исследуемого образца использовали кварцевую трубку. Кварцевую трубку помещали в рабочую зону печи вместе с водоохлаждаемой трубкой, которая использовалась в качестве ловушки сублимированных паров. После экспериментов поверхность кварцевой трубки, находившаяся в высокотемпературной зоне, и продукты конденсации исследовали при помощи сканирующего микроскопа и рентгеноструктурного анализа. Внешний вид поверхности кварцевой трубки (α -кварц), свидетельствует об имевшей место сублимации. Рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) в различных точках поверхности кварцевой трубки выявлено разное соотношение концентраций ионов кремния и кислорода. Кроме этого в холодной ловушке закаленных паров выявлена кластерная структура из частиц диаметром $50\ldots 150 \text{ \AA}$. При этом кластерная структура согласно межплоскостным расстояниям (d/n) однозначно указывает на присутствие монооксида кремния [64].

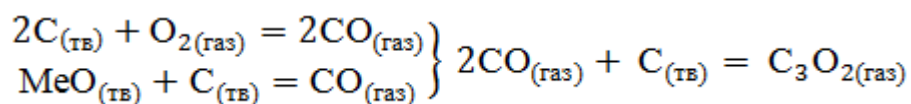
1.3. Существующие представления о механизме твердофазного карботермического восстановления железа и хрома из оксидов при производстве углеродистого феррохрома

Учитывая сложную кристаллохимическую структуру хромшпинелида $(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Fe},\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ [65-69], а также цементирующих силикатных фаз – серпентина $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, антигорита $(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, оливина $(\text{Mg},\text{Ni})_2\text{SiO}_4$ [70,71], входящих в состав хромовых руд, ряд экспериментальных работ посвящено изучению последовательности карботермического восстановления металлов. Например, в работе [72] выявлены последовательные превращения кристаллической решетки хромшпинелида в процессе их нагревания в интервале температур $1000\ldots1300^\circ\text{C}$ с разным временем изотермических выдержек от 60 до 180 мин. Исходные образцы хромовых руд $20\times20\times20$ мм загружали в печь Таммана с графитовым нагревателем. В качестве восстановителя использовали молотый графит в виде частиц размером $1\ldots2$ мм. После проведения экспериментов с привлечением материаловедческого оборудования были выявлены три этапа последовательного восстановления металлов и превращения хромшпинелида. При температуре 1000°C обнаруживали кристаллохимическое превращение в зернах хромшпинелида, в которых протекает восстановление трехвалентного железа до двухвалентного состояния. Об этом свидетельствует изменение параметров кристаллической решетки с 8,260 до 8,294, что связано с образованием комплектного шпинелида с отношением $R_2\text{O}_3/\text{RO} = 1$ [73]. Образование зародышей металла в зерне хромшпинелида при 1000°C не наблюдалось. На втором этапе при температуре $1100\ldots1300^\circ\text{C}$ протекает восстановление двухвалентного железа до металлического состояния. Микрорентгеноспектральным анализом образцов на микроскопе MS-46 фирмы «Камека» зафиксированы металлические корольки размером $1\ldots2$ мкм при температуре 1175°C . На третьем заключительном этапе при увеличении температуры до 1300°C и выше протекает восстановление хрома из шпинели $\text{MgO}\cdot(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$. Конечными продуктами карботермического восстановления были карбиды металлов Fe_3C и Cr_7C_3 , а также шлаки, содержащие периклаз MgO и магнезиальную шпинель $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [72,73].

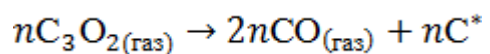
Описанная трехэтапная последовательность восстановления металлов из оксидов хромовых руд, по сути, не является результатом, описывающим механизм восстановления металлов. Описание механизма карботермического восстановления конкретно для хромовых руд изложено в работе [74] как газофазно-твердофазная модель восстановления. В качестве объекта исследования были взяты хромовые руды уральских месторождений. Методика экспериментов заключалась в следующем. Эксперимент проводили с помещенным в кварцевую трубку куском хромовой руды размером 15..20 мм. Трубку заполняли аргоном и нагревали до температуры 1000...1250°C. После достижения требуемой температуры в трубку вдували смесь аргона с 20% (об.) метана и выдерживали от 0,5 до 1,5 ч. Образцы исследовали на электронном микроскопе JEOL-6064 LV.

После восстановительного обжига при температуре 1000°C на поверхности руды обнаруживали поры и трещины трех типов – большого, среднего и малого размеров, в которых микрорентгеноспектральным анализом обнаруживали сажи-стый углерод. При этом было отмечено отсутствие следов металлических выделений. Однако при увеличении температуры до 1100°C обнаруживали выделения металлической фазы размером 2...10 мкм преимущественно по границам зерен хромшпинелида.

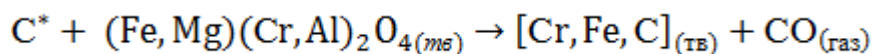
На основании полученных данных автор [74] сформулировал механизм твердофазного восстановления хрома и железа из комплексных оксидов хромовых руд. По его мнению, процесс восстановления начинается с газификации твердого углеродсодержащего восстановителя, например, по реакциям:



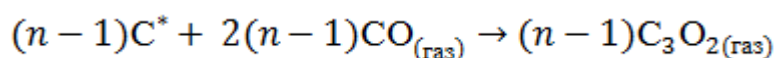
Образующейся в результате реакции газификации субоксид углерода C_3O_2 диффундирует внутрь куска хромовой руды по порам и трещинам вмещающей породы силикатных фаз. В порах и трещинах происходит его разложение по реакции:



Выделившейся атомарный углерод C^* взаимодействует на поверхности зерен хромшпинелида с катионами железа и хрома с образованием карбидов:



Примечательно, что автор [74] делает заключение о диффузии катионов хрома и железа на поверхность зерна хромшпинелида, где происходит химическое взаимодействие сажистого углерода C^* с металлами. Образовавшийся монооксид углерода $CO_{(газ)}$ покидает реакционную зону через слой нерудной прослойки и вновь взаимодействует с твердым углеродом на поверхности руды, образуя субоксид углерода C_3O_2 :



Образовавшейся субоксид углерода вновь поступает вглубь руды по порам и трещинам хромовых руд, восстанавливает металлы до карбидов. Таким образом, восстановление охватывает весь объем куска хромовой руды и имеет периодический характер непрерывного притока на поверхность зерна шпинелида субоксида углерода с последующим его разложением и параллельно непрерывный отток монооксида углерода на поверхность руды с последующей регенерацией твердым углеродом.

1.4. Основные положения теории селективного восстановления железа в кристаллической решетке комплексных и бедных руд

На кафедре пиromеталлургических процессов Южно-Уральского государственного университета разработана физическая концепция селективного восстановления металлов из руд различного типа и генезиса [75-79]. Исходя из результатов большого количества экспериментальных работ с привлечением современного исследовательского оборудования, выявлен общий механизм восстановления металлов из комплексных титаномагнетитовых руд уральских месторождений [80,81], сидеритовых бакальского месторождения [82-85], шламов карабашского медеплавильного производства [86,87], а также хромовых руд уральских месторождений [15,79,88,89,90,109].

В работах [80,81] показана возможность двухстадийной переработки титано-магнетитовых руд уральских месторождений, в которых в среднем содержится 20% Fe, 8,7% TiO_2 и 0,24% V_2O_5 . При обогащении этих руд получают концентраты двух видов – железо-ванадиевый и ильменитовый. Состав железо-ванадиевого концентрата 57...60% Fe; 7,25...11,5% TiO_2 ; 0,95...1,0% V_2O_5 . Измельченные концентраты перемешивали с тонкомолотым графитом и брикетировали. Образцы выдерживали при температуре 1200°C в течение 1 часа, а после восстановительного обжига металлизированные образцы быстро (5-8 мин) плавил в предварительно разогретом до температуры 1500... 1550 °C графитовом тигле. Расплав выливали на металлическую плиту. Затвердевший металл и шлак легко отделились друг от друга.

Эксперименты показали, что в результате жидкофазного разделения получался легированный ванадием чугун (0,43...0,5% V) и титанистый шлак (42...43% TiO_2). Авторы работ отмечают, что на стадии твердофазной металлизации брикетов в результате селективного восстановления железа содержание в шлаке TiO_2 и V_2O_5 увеличивается, так как ванадий в процессе твердофазной металлизации восстанавливается с меньшей скоростью, чем железо, а титан практически не восстанавливается. Степень восстановления ванадия увеличивается в процессе жидкофазного разделения, когда расплав чугуна дополнительно насыщается ванадием, хромом и марганцем, что подтверждается результатами микрорентгеноспектрального анализа. При этом степень извлечения ванадия в расплав составляет 65...70%, а оставшийся в шлаке ванадий находится в основном в соединениях с оксидами титана и кальция.

Аналогичные процессы селективного восстановления металлов из техногенных отходов медеплавильного производства экспериментально изучены в работах [84,85]. Тонкомолотые исходные шламы, состоящие из магнетита Fe_3O_4 , фаялита $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ и пироксена $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (выявлено рентгеноструктурным анализом), подвергали твердофазному восстановлению при температурах 980...1100°C и выдержке от 60 до 210 мин.

Восстановительный обжиг при температуре 980°C в течение одного часа приводит к кристаллохимическим превращениям магнетита Fe_3O_4 и частичному восстановлению железа из оксида FeO . Магнетит практически полностью исчезает с обогащением силикатных фаз фаялита и пироксена. После расплавления подвергнутого восстановительному обжигу шлама получается слиток металла, содержащий 95% Fe, 2% Cu, 2% S [84].

В следующих экспериментах металл восстанавливали при 980°C с выдержкой 1 час и последующим нагревом до 1100°C и выдержкой при этой температуре 1,5 часа. С увеличением времени выдержки и температуры происходит дальнейшее восстановление железа, и его содержание в шлаке снижается до 18%. Дополнительные 2 часа выдержки снижают содержание в шлаке Fe до 12%.

В работах [88,89] были исследованы хромовые руды кемпирсайского месторождения. В работах представлены экспериментальные исследования взаимодействия рудных и нерудных компонентов, а также роли нерудных прослоек в пространстве твердофазного процесса восстановления твердым углеродом.

В результате восстановительного нагрева в контакте с восстановителями (в одном случае углерода, в другом кремнием), в образцах руды происходят резко выраженные структурные изменения. В силикатных прослойках на границах рудных зерен образуются мелкие металлические частицы. Рентгеноспектральным микроанализом показал, что металлические частицы в объеме фаз образованы в основном железом, содержащим от 3 до 13% (ат.) хрома, а также в меньших количествах никель и кобальт. По данным рентгеноструктурного фазового анализа в силикатной прослойке присутствуют две фазы – кристаллы форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и стекло, содержащее оксиды кремния, магния и алюминия.

Установлено, что вопреки распространенному мнению о малой скорости протекания твердофазных реакций процесс восстановления быстро распространяется по всему объему куска. Каналами распространения восстановительного процесса вглубь кусков действительно являются трещины, но они не могут служить путями проникновения ни жидкого, ни твердого, ни газообразного восстановителя, поскольку трещины рудных минералов были заполнены нерудными минера-

лами силикатных фаз. Восстановительный процесс развивается именно по заполненным трещинам, а имеющиеся поры и в рудных и в нерудных минералов при восстановительном нагреве быстро залечивались и исчезали [90].

Таким образом, экспериментальные исследования твердофазного восстановления металлов в различных рудах и концентратах подтвердили электрохимическую природу восстановления металлов. Согласно развиваемой на кафедре пирометаллургических процессов ЮУрГУ физической концепции восстановления [91] суть восстановления заключается не в удалении кислорода, а в возвращении катионам электронов, которые в кристаллической решетке оксидов локализованы вблизи ионов кислорода. Поэтому отвечающей сути процесса восстановления является запись реакции $Me^{2+} + 2e = Me$, из которой следует электрохимическая природа процесса. Из такой формы записи следует допустимость пространственного разделения восстановителя (углерода) и восстанавливаемых металлов. При этом восстановление металлов в объеме оксидов могут происходить и без переноса туда реагентов восстановителя углерода или монооксида углерода и отвода газообразных продуктов реакции [92-94].

Во всех карботермических процессах восстановления металлов из оксидов источником «лишних» электронов является химическая реакция извлечения кислорода с поверхности рудных материалов – кусков руды, концентратов, частиц руды в брикетах или окатышах, вкраплений рудных зерен и т.д. В результате удаления кислорода в поверхностном слое кристаллических решеток оксидов образуются анионные вакансии с двумя лишними электронами. Поверхность оксидов разрыхляется анионными вакансиями, а «лишние» электроны под действием зарядов катионов смещаются и локализуются у катионов, понижая их заряд. Дальнейшая судьба анионных вакансий определяется соотношением скоростей образования и рассеивания в объеме оксида. При большой скорости образования (например, в магнетитовых рудах) у поверхности оксидов вакансии сливаются, а на месте их слияния образуется сплошная металлическая фаза. В случае больших скоростей рассеивания вакансий с лишними электронами, что происходит, например, в комплексных решетках, таких как хромшпинелиды хромовых руд, они

могут распространяться по всему объему кристаллической решетки. Поскольку движение анионных вакансий не требует переноса массы, а совершается путем колебаний отдельных ионов, то диффузия вакансий происходит несоизмеримо быстрее диффузии катионов или анионов [95,96]. Анионные вакансии не могут перемещаться без «лишних» электронов, так как это приводило бы нарушению баланса положительных и отрицательных зарядов в кристаллической решетке. Поэтому перемещение анионных вакансий одновременно означает и перемещение электронов, движение которых в кристаллической решетке происходит как перескок от одного катиона к другому по пути движения анионной вакансии. Следствием слияния вакансий в местах стока является их исчезновение и накопление электронов. Это определяет появление металлической связи между катионами, т.е. металлического зародыша, который таким образом образуется на значительном удалении от поверхности куска или рудного зерна, где протекает взаимодействие восстановителя с кислородом оксида.

Если на пути перемещения вакансии встречается катион, обладающий более высоким сродством к электрону по сравнению с другими металлами, такими как магний, алюминий, то возникает более прочная связь электрона в анионной вакансии с таким катионом, и катион увлекается перемещающейся вакансией к месту стока, т.е. к растущему металлическому зародышу. Эффект «буксировки» примесных ионов вакансиями давно известен и используется в технологии рафинирования полупроводников [97,98]. В итоге внутри твердой оксидной фазы происходит разделение металлов — элементы с более высоким сродством к электронам выделяются в виде металла, а с более низким обогащают остаточную оксидную фазу. Например, в титаномagnetитовых рудах после селективного восстановления образуется аносовит ($90,81\% \text{ TiO}_2$, $2,63\% \text{ FeO}$) или шпинель MgAl_2O_4 в зерне бывшего хромшпинелида хромовых руд.

Таким образом, формирование металлической фазы в различных кристаллических решетках зависит от соотношения скоростей образования и рассеивания анионных вакансий. Большая скорость образования анионных вакансий приводит к их слиянию вблизи места образования и выделению металлической фазы на по-

верхности. Малая интенсивность образования, в частности в комплексных рудах, и большая скорость рассеивания вследствие развитого теплового движения при высокой температуре приводят к выделению металла в объеме оксида на значительном удалении от поверхности взаимодействия восстановителя с кислородом оксида.

При восстановлении многозарядных катионов (алюминия, кремния, ванадия, молибдена, вольфрама и др.) заряд катионов уменьшается постепенно, кристаллическая решетка оксида у поверхности насыщается большим количеством кислородных вакансий. В результате тепловых колебаний ионов от поверхности таких оксидов отрываются фрагменты кристаллической решетки, соответствующие составу низших оксидов. Они могут конденсироваться на твердом восстановителе, и тогда процесс реализуется по оксид-сублимационной схеме восстановления [60]. Такие процессы восстановления авторы работ [99-101] наблюдали при карботермическом восстановлении алюминия, кремния, а также хрома из их оксидов.

1.5. Заключение по главе 1

Обобщая существующие представления о механизме карботермического восстановления металлов из оксидов различных руд и концентратов можно сделать следующие выводы:

- анализ научно-исследовательских работ в области карботермического восстановления металлов из руд и концентратов показывает весьма сложную природу процесса восстановления;
- в большинстве описанных схем карботермического восстановления не анализируется механизм самого восстановления металлов, а именно образования металлической фазы;
- в ряде работ по карботермическому восстановлению металлов используют термин «восстановления металлов до карбидов», т.е. по мнению авторов этих работ, первичным продуктом восстановления является не металл, а карбиды;
- разделяемая большинством исследователей двухстадийная абсорбционно-автокаталитическая теория карботермического восстановления удовлетвори-

но пригодна для монометалльных руд, главным образом железных, но плохо вписывается в механизм восстановления металлов из комплексных оксидов, в частности хромовых руд, в которых невозможно выделить тот или иной индивидуальный оксид;

- наиболее убедительным представляется электрохимический механизм селективного восстановления металлов в комплексных оксидах, разработанный в последние годы на кафедре пирометаллургических процессов ЮУрГУ. Однако применительно к хромовым рудам он подтвержден только на бедных рудах Южного Урала, подвергшихся большим метаморфозам в процессе выветривания;

- с учетом ранее проведенных исследований целесообразно уточнить механизм карботермического восстановления металлов в комплексных оксидах богатых хромовых руд. В отличие от ранее изученных бедных южно-уральских руд в богатых хромовых рудах Кемпирсайского массива комплексные оксиды представлены малоизмененными первичными хромшпинелидами, в зернах которых отсутствуют прожилки силикатных фаз, играющие роль каналов распространения восстановительного процесса в объем шпинелидов. Отсутствие таких каналов безусловно должно отразиться на процессе восстановления. Выявление особенностей восстановления металлов в таких рудах будет способствовать уточнению общего для всех металлов механизма карботермического восстановления и поможет предложить более рациональную схему технологического процесса выплавки углеродистого феррохрома из кемпирсайских руд.

ГЛАВА 2. МЕХАНИЗМ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ХРОМШПИНЕЛИДОВ

2.1. Объекты и методы исследования

Исследовали карботермическое восстановление железа и хрома в кристаллической решетке хромовых руд Кемпирсайского месторождения (республики Казахстан). В качестве восстановителя использовали энергетический уголь Коркинского месторождения (Челябинская область, Российская Федерация).

Исходные материалы – руду и уголь подвергали микроскопическому исследованию на оптическом микроскопе Olympus, рентгеноструктурному анализу на дифрактометре ДРОН-4, рентгеноспектральному микроанализу (РСМА) на растровых электронных микроскопах JSM-6560LV и JSM-6460LV фирмы JEOL, предназначенных для качественного и комплексного количественного спектрального анализа твердых материалов. На дериватографе Q-1500D проводили дифференциальный термический анализ карботермического восстановления металлов из тонкомолотых порошков хромовых руд, смешанных с восстановителем. На современном дериватографе Netzch STA-449C определяли технологические свойства угля коркинского месторождения в токе воздуха и аргона.

Рентгеноструктурный анализ – один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также определять группу симметрии кристалла [102,103]. Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре. Исследовали образцы исходной руды и продукты восстановительного обжига.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) предназначен для качественного и комплексного количественного анализа твердых материалов [104,105]. В этом методе анализа решали следующие задачи:

- количественное определение химического состава минеральных фаз хромовых руд до и после восстановительного обжига;
- картирование распределения химических элементов.

Для определения технологических свойства хромовых руд в смеси с восстановителем, а также технологических свойств коркинских углей использовали дифференциальный термический анализ. Этим методом исследовали процессы физических и химических превращений, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Суть метода ДТА заключается в измерении разности температуры исследуемого и эталонного образцов при их одновременном и идентичном нагреве или охлаждении. В качестве эталонного образца используется инертное вещество с близкими к исследуемому веществу теплоемкостями и теплопроводностями, которое в исследуемом диапазоне температур не испытывает никаких фазовых превращений. Таким образом, возникающая при одновременном нагреве или охлаждении исследуемого и эталонного образцов разность температуры обуславливается эндо- или экзотермическими превращениями или реакциями в исследуемом образце.

Установка для дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 2.1) состоит из печи 1, в которую помещаются два тигля с исследуемым 2 и эталонным 3 образцами, снабженные термопарами 4; датчик скорости изменения массы 5 и датчик изменение массы образца 7. Для измерения разности температуры термопары эталонного и исследуемого образцов соединяются встречно. Результирующая термоэлектродвижущая сила (термоЭДС) при этом будет равна разности термоэлектродвижущих сил соединенных термопар. При одинаковой температуре двух образцов выходной сигнал будет равен нулю, а при протекании эндо- или экзотермических реакций в исследуемом образце при соответствующих температурах появляются пики, которые записываются на дериватограмме. Таким образом, в исследуемом образце фиксируются четыре параметра: температура T , тепловой эффект DTA , изменение массы TG и скорость изменение массы DTG .

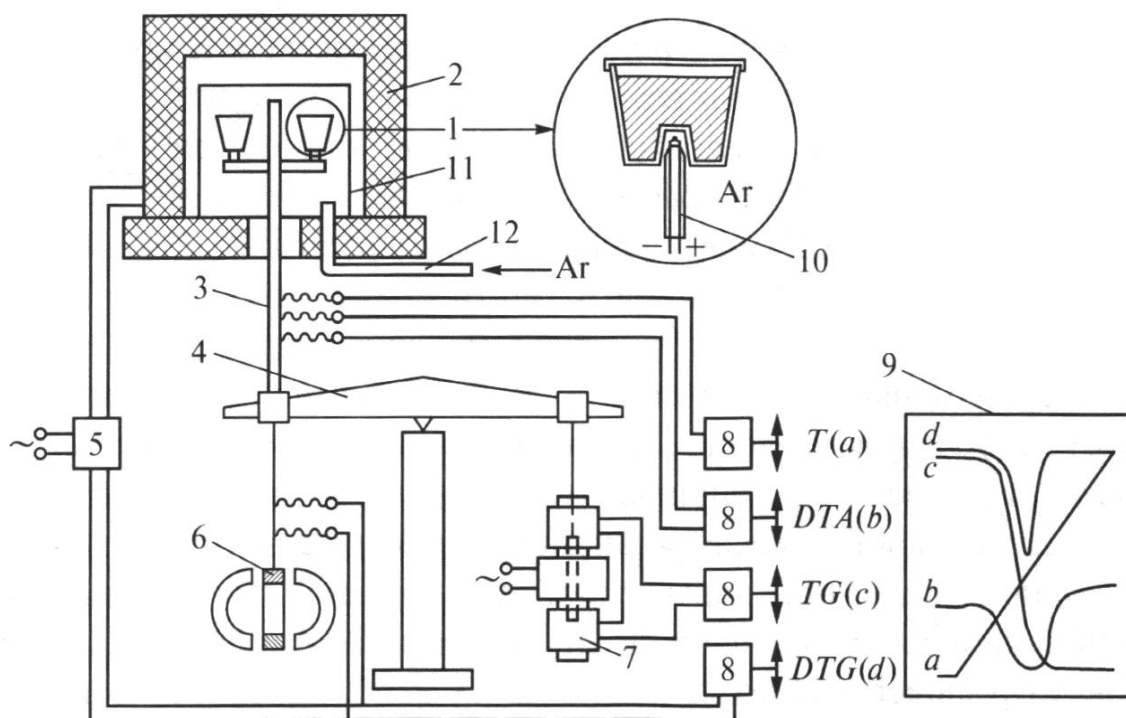


Рис. 2.1. Схема дериватографа Q-1500D: 1 – тигель с исследуемым образцом; 2 – печь; 3 – керамическая трубка с термопарами; 4 – весы; 5 – программатор нагрева; 6 – датчик скорости изменения массы; 7 – датчик изменения массы; 8 – усилители выходных сигналов; 9 – дериватограмма; 10 – термопара; 11 – защитный кварцевый стакан; 12 – подвод инертного газа; *a* – изменение температуры эталона (*T*); *b* – запись дифференциального термического анализа (*DTA*); *c* – изменение массы образца (*TG*); *d* – скорость изменения массы образца (*DTG*)

Эксперименты по восстановлению проводили на установке (рис. 2.2), собранной на базе печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана). В качестве нагревателя в печи Таммана служит графитовый нагреватель 8, помещенный в защитный экран 7. Пространство между защитным экраном и корпусом печи заполнено порошком периклаза 6. Корпус печи 5 выполнен из листовой стали и оснащен водоохлаждаемой системой. Электрический ток подводится к нагревателю при помощи зажимов в верхнем и нижнем токопроводящих водоохлаждаемых металлических фланцах 4. В свою очередь, токопроводящие водоохлаждаемые металлические фланцы соединены с трансформатором 11 медными шинами 12. Для герметизации печи и создания восстановительной атмосферы установлены верхняя и нижняя водоохлаждаемые крышки 2. Верхняя водоохлаждаемая крышка оснащена смотровым окном 10 и отверстием для установки термопары 3. Графитовая подставка 9, помещенная в рабочем пространстве печи, предназначена для установки графитовых или корундовых тиглей.

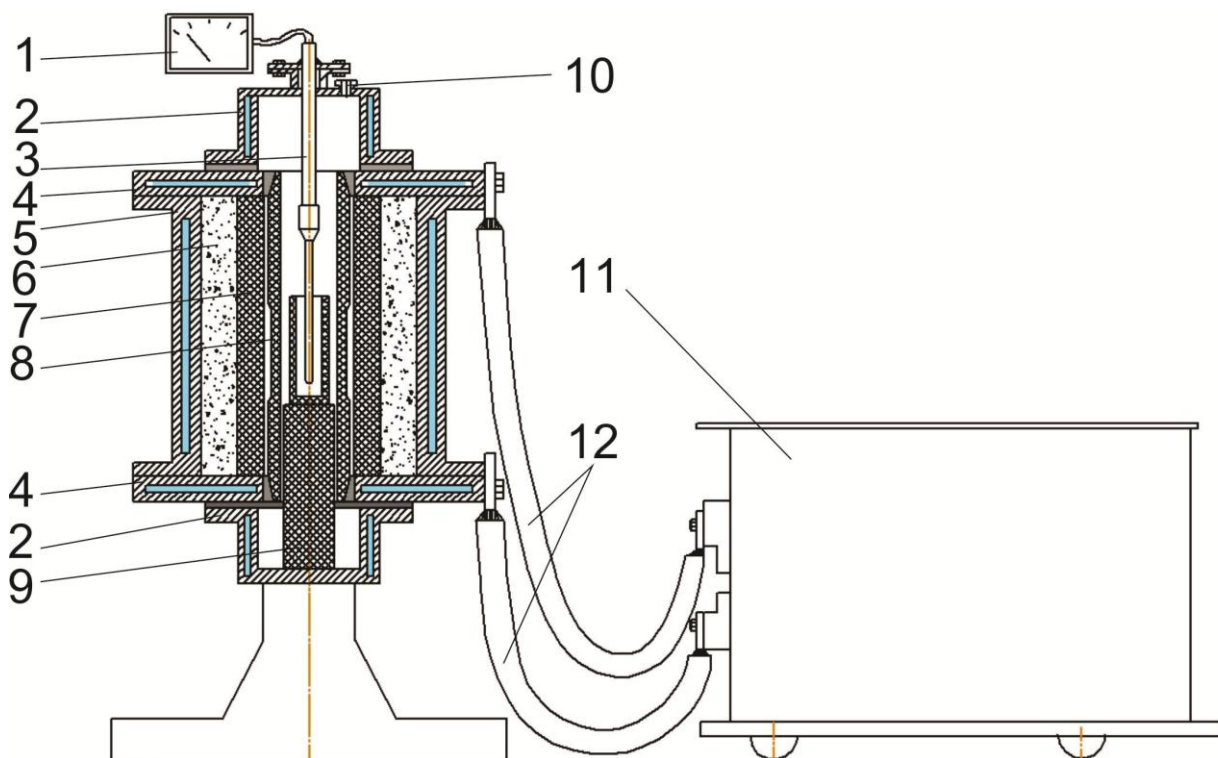


Рис. 2.2. Установка на базе печи Таммана: 1 – мультиметр; 2 – верхняя и нижняя крышки; 3 – термопара; 4 – металлические фланцы; 5 – металлический корпус; 6 – огнеупорная засыпка; 7 – защитный экран; 8 – нагреватель; 9 – графитовая подставка; 10 – смотровое окно; 11 – трансформатор; 12 – шины токоподвода

Температуру контролировали комбинированным электроизмерительным прибором – мультиметром, осуществляющим измерительные функции нескольких приборов – вольтметра, амперметра или омметра. По показаниям милливольтметра мультиметра с использованием градуировочных таблиц для вольфрам-рениевых (BP5/20) термопар разность термоэлектродвижущих сил переводится в значения (градусы) температуры.

2.2. Исследования исходных материалов

2.2.1. Хромовая руда

Исходным сырьем для производства металлического хрома, а также хромистых сплавов являются хромовые руды. Изучение механизма и последовательности карботермического восстановления не может быть понято без знания кристаллохимической структуры хромовых руд. В связи с этим восстановительные процессы следует рассматривать на основе реальной структуры кристаллической решетки, где невозможно выделить тот или иной «индивидуальный оксид», кото-

рый и в принципе в хромовых рудах не существует. По своей кристаллохимической структуре хромовые руды состоят из хромшпинелидов и цементирующей пустой породы. Хромшпинелиды единственные рудные минералы в хромовых рудах, которые относятся к шпинелям, описанным Брэггом в 1915 году [69]. Элементарная ячейка хромшпинелида образует кубическую упаковку, содержащую 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические позиции. В качестве двухвалентных металлов, расположенных в тетраэдрических позициях, наиболее часто присутствуют катионы Mg, Fe, Ni, Co, Zn, а в качестве трехвалентных катионов в октаэдрических позициях катионы Al, Fe, Cr. Таким образом, общей химической формулой хромшпинелида является $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_4$ [67,69]. Минералы цементирующей пустой породы в хромовых рудах различных месторождений проявляются по-разному. В общем виде они состоят из силикатных фаз разных минералов: серпентина $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, антигорита $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, оливина $(\text{Mg,Ni})_2\text{SiO}_4$ и др. [69].

Прежде чем приступить к исследованию механизма карботермического восстановления металлов из комплексных руд, ставилась задача в уточнении исходной кристаллохимической структуры хромовой руды кемпирсайского массива. Предварительные исследования показали, что исходная руда образована малоизмененными зернами хромшпинелида – феррихромпикотита $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_4$ и цементирована пустой породой силикатами группы пироксена $(\text{Mg,Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Кристаллохимическая структура хромшпинелида представлена двухвалентными катионами Mg^{2+} и Fe^{2+} , расположенными в тетраэдрических позициях, и трехвалентными катионами Cr^{3+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , занимающими октаэдрические позиции. Зерна феррихромпикотита связаны друг с другом цементирующей нерудной породой – силикатной фазы (рис. 2.3).

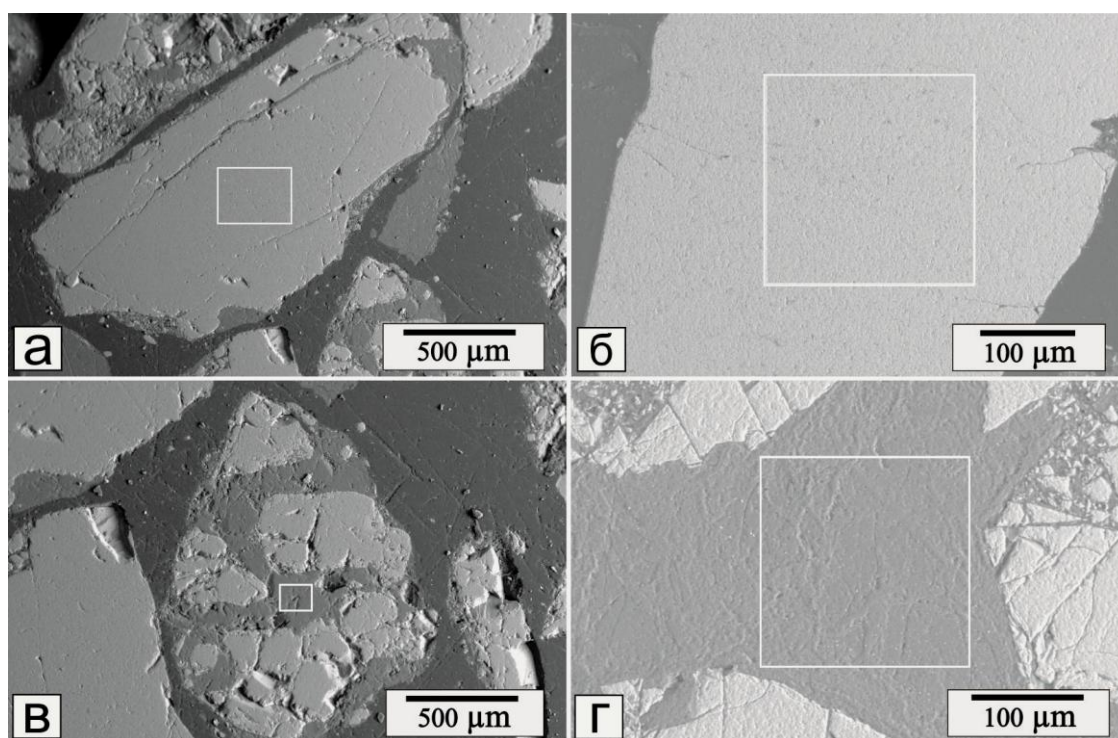
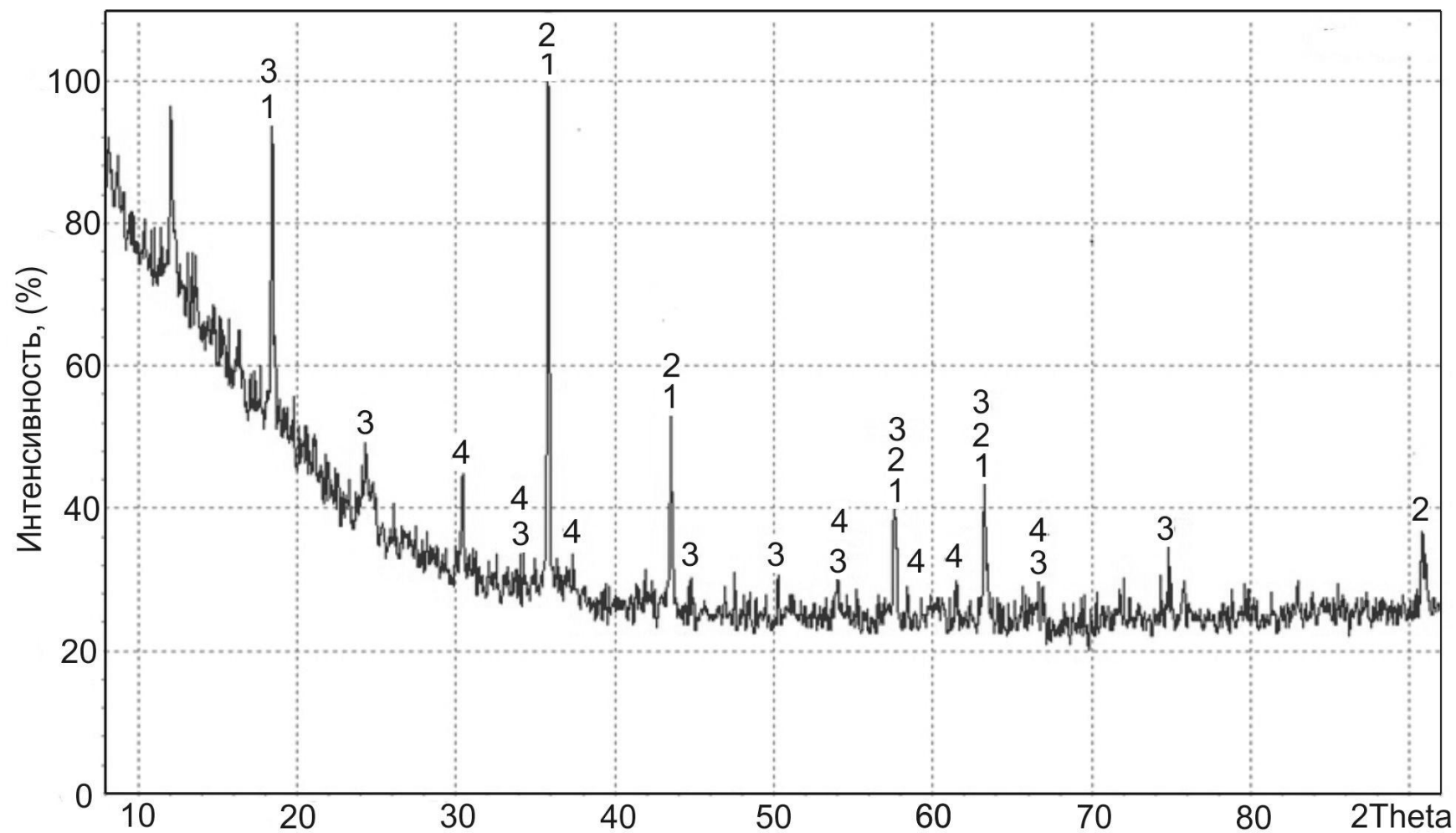


Рис. 2.3. Рудные зерна (а, б) и нерудная фаза (в, г) хромовой руды
Химический состав разных рудных зерен и нерудных прослоек по данным РСМА

Содержание элементов, ат. %							Фаза руды
O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Ni	
52,66	11,32	4,78	—	25,36	5,89	—	Рудное зерно
54,25	11,17	4,82	—	23,87	5,89	—	Рудное зерно
53,04	10,98	4,96	—	25,21	5,81	—	Рудное зерно
54,23	10,73	4,93	—	24,37	5,74	—	Рудное зерно
54,10	10,78	4,85	0,53	24,14	5,61	—	Рудное зерно
53,70	10,85	5,17	—	24,46	5,82	—	Рудное зерно
62,18	24,59	—	12,43	—	0,80	0,73	Нерудная фаза
58,86	22,00	—	17,05	0,73	0,81	0,30	Нерудная фаза
63,04	20,72	—	14,78	0,38	0,42	0,66	Нерудная фаза

В силикатной фазе помимо основных элементов Mg, Fe и Si микрорентгеноспектральным анализом обнаружено также Ni. Согласно данным рентгеноструктурного анализа силикатная (нерудная фаза) фаза образует раствор $(\text{Mg}_{1.02}\text{Fe}_{0.08}\text{Ni}_{0.90})\cdot\text{SiO}_2$ (рис. 2.4; табл. 2.1).



1 - $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$; 2 - $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$; 3 - $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$; 4 - $(\text{Mg}_{1,02}\text{Fe}_{0,08}\text{Ni}_{0,90})\text{SiO}_4$

Рис. 2.4. Рентгенограмма исходной хромовой руды

Расшифровка рентгенограммы образца исходной руды

Образец		(Fe,Mg)(Cr,Fe) ₂ O ₄ [22-349]		(Mg,Fe)(Cr,Al) ₂ O ₄ [9-353]		(Mg,Fe) ₂ SiO ₄ [31-795]		(Mg _{1,02} Fe _{0,08} Ni _{0,90})SiO ₄ [75-1640]	
<i>d/a</i>	<i>I</i>	<i>d/a</i>	<i>I</i>	<i>d/a</i>	<i>I</i>	<i>d/a</i>	<i>I</i>	<i>d/a</i>	<i>I</i>
4,81	49,48	4,83	50	—	—	—	—	—	—
2,94	19,60	2,94	30	—	—	—	—	2,97	36
2,51	100,00	2,51	100	—	—	2,51	30	2,50	467
2,08	32,51	2,08	60	2,07	50	—	—	2,10	3
1,81	8,10	—	—	—	—	1,82	5	1,82	18
1,70	5,64	—	—	—	—	1,69	10	1,69	5
1,60	22,01	1,60	30	—	—	1,60	10	1,61	98
1,51	5,16	—	—	—	—	1,51	5	1,51	21
1,47	22,89	1,47	20	1,46	70	—	—	1,47	214
1,35	6,25	—	—	—	—	1,35	10	1,35	5
1,31	8,86	—	—	—	—	—	—	1,30	71
1,28	8,33	—	—	—	—	—	—	1,28	8
1,27	13,37	—	—	1,26	10	—	—	1,27	5
1,16	5,90	—	—	—	—	—	—	1,16	28
1,08	11,67	—	—	1,08	20	—	—	1,09	23

Для карботермического восстановления использовали два вида размеров. Для восстановительного обжига использовали измельченные руды 1...3 мм (рис.2.5, а), а для рентгеноструктурных и термогравиметрических исследований использовали тонкомолотые руды размером 0...100 мкм (рис. 2.5 б). Причина выбора порошкообразных хромовых руд связана, прежде всего, с отличающимися скоростями распространения восстановительного процесса в кусковых и порошковых материалах. Восстановительный процесс по куску руды распространяется медленнее по сравнению с порошкообразными рудами. Поэтому эксперименты проводили не с кусками, а с измельченной до 1...3 мм рудой. И для рентгеноструктурных и термогравиметрических исследований выбор размеров не был произвольным, методика таких анализов предусмотрена государственным стандартом [105,106].

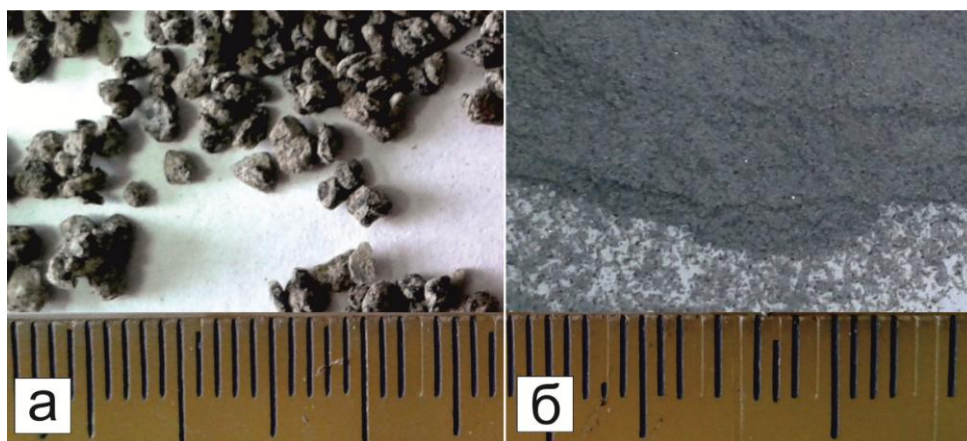


Рис. 2.5. Порошки руды размером 1...3 мм для восстановительного обжига (а) и размером 0...100 мкм для рентгенографических и термогравиметрических исследований (б)

Хромовые руды Кемпирсайского месторождения разнообразны по химическому составу [69]. Содержание оксидов в них варьируется в пределах 20...60% Cr_2O_3 ; 7...21% FeO ; 8...15% Al_2O_3 ; 9...20 MgO ; 0,2...30% SiO_2 . В руде присутствует также 0,02...0,2 % Ni ; 0,07...0,25% Mn ; 0...0,12% Co ; 0...1,0% V , а также и другие элементы (Ti , Cu , Pt и т.д.). Одним из важнейших показателей качества добываемых хромитовых является пороговое содержание в них примесей фосфора и серы, достигающее 0,09% .

2.2.2. Восстановитель

Для определения технологических свойств коркинских углей [107] навеску угля массой 70 мг нагревали в корундовых тиглях со скоростью 10°C/мин до температуры 800°C на дериватографе Netzsch STA-449C на воздухе или в атмосфере аргона. В ходе экспериментов выявлены разнообразные эндо- и экзотермические тепловые эффекты, которые сопровождают химическую деструкцию и фазовые переходы.

В окислительной атмосфере (воздух) обычно определяют содержания золы методом выжигания органических летучих компонентов, а также рабочей массы углерода. В нейтральной атмосфере (в токе аргона) выявляют деструктивные изменения углей – удаление влаги, начало и конец разложения летучих компонентов. Наиболее интенсивные эндотермические пики DSC наблюдаются при температуре 100°C, когда происходит интенсивное выделение влаги. Изменение массы образца TG при этой температуре составляет $\sim 5\%$. Дальнейшее увеличение тем-

пературы на воздухе приводит к интенсивному окислению углерода с максимальным экзотермическим эффектом в интервале температур 450...550°C. Общая потеря массы в интервале температур 25...600°C составила ~ 84,4%, остаточное содержание зольной массы составляет всего лишь 15,6% (рис. 2.6).

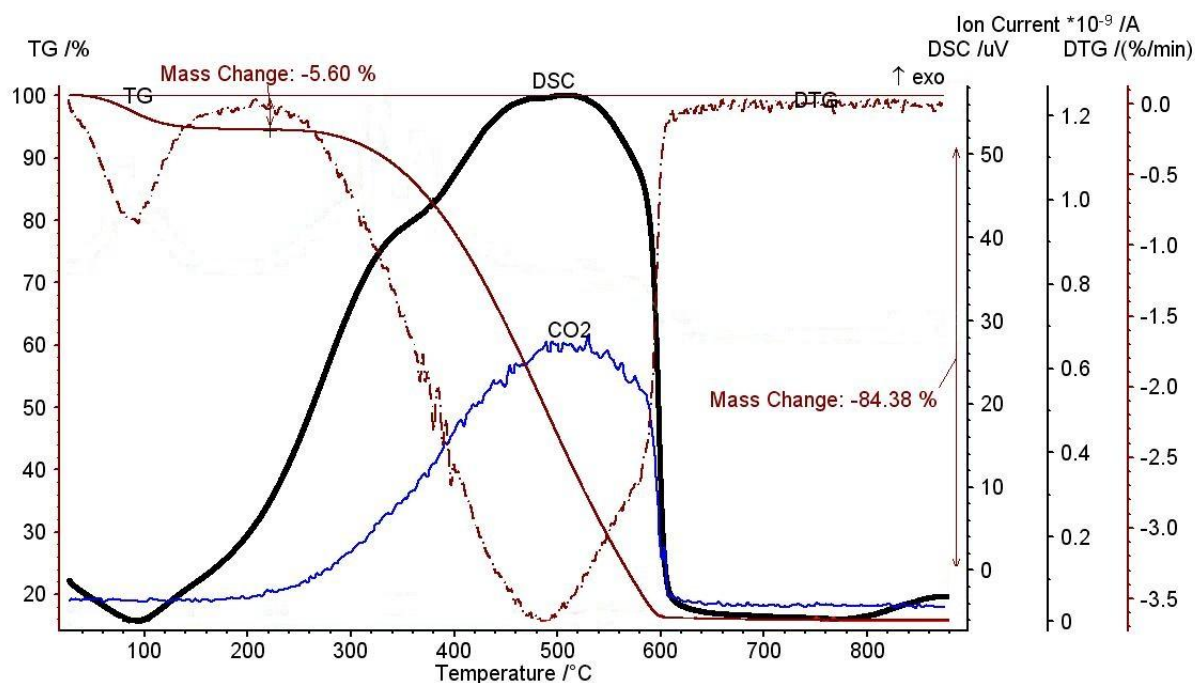


Рис. 2.6. Термограмма угля, снятая на воздухе

Полученные результаты окисления углеродсодержащих компонентов на воздухе приводит к заключению о низкой восстановительной способности углерода в присутствии кислорода воздуха. Температура начала восстановления чистого оксида хрома составляет по предварительным расчетам 1100°C [38]. При достижении такой температуры углеродсодержащие восстановители (уголь, кокс) в присутствии кислорода воздуха выгорают еще на ранней стадии нагрева, что зависит, прежде всего, от размеров восстановителей. В нашем случае для тонкомолотых углей 100 мкм выгорание происходит уже при 600°C (рис. 2.6). В металлургической практике, в частности при производстве феррохрома, во многих случаях применяют закрытые печи для создания восстановительной атмосферы. Существуют и открытые печи для выплавки углеродистого феррохрома, где воздух в малой степени контактирует с поверхностью шихтовых материалов на колошнике, а в целом в глубине печи в зоне горения электрических дуг создается восстановительная атмосфера, исключая окисление углеродсодержащих восстановите-

лей. В связи с этим, прежде чем делать заключение о восстановительных процессах в смесях руды с углем, следует изучить процессы, протекающие в угле в защитной атмосфере аргона.

Данные, полученные в защитной атмосфере аргона, заметно отличаются (рис. 2.7). Наиболее интенсивные пики, характеризующие скорость изменения массы *DTG* с эндотермическим тепловым эффектом *DSC*, выявляются при температуре 100°C. Затем при температуре около 300°C начинается деструктивная перегонка угля. Летучие продукты разложения удаляются из испытуемого угля с максимальной скоростью при 450°C. Затем скорость выделения газов снизилась, но выделение полностью не прекратилось даже при температуре 800°C. Так как нагревание угля проводилось в инертной атмосфере, то кривая *DTG* иллюстрирует процессы, протекающие на начальных стадиях фазовых изменений восстановителя, участвующего в процессе карботермического восстановления в металлургических печах.

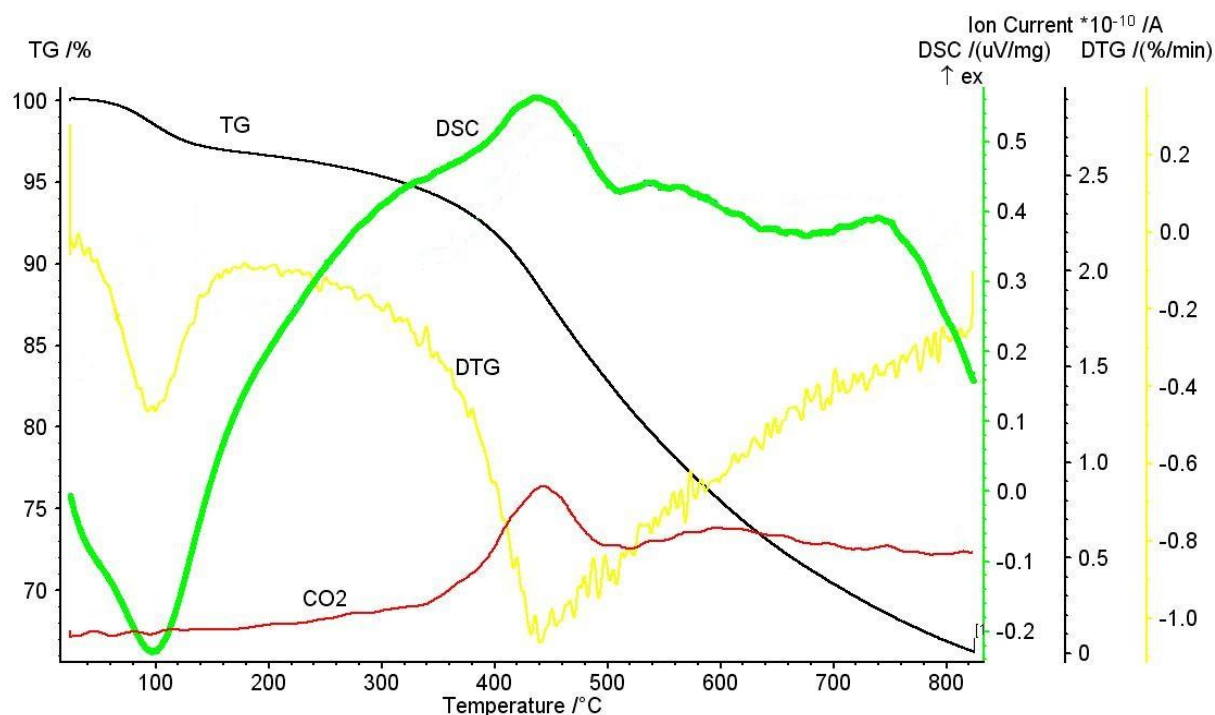


Рис. 2.7. Термограмма угля, снятая в атмосфере аргона

При максимальной скорости сублимации летучих компонентов 450°C, вплоть до непрекращающихся выделений 820°C (возможно и выше) углерод не участвует в восстановлении металлов из хромовых руд. Это связано с термодинамической

прочностью кристаллической решетки феррихромпикотита, в котором в указанном интервале температур металлы, такие как хром и железо, не могут восстанавливаться.

Таким образом, после выявления физико-химических превращений коркинского угля в процессе их нагревания необходимо исследовать процессы карботермического восстановления и кристаллохимических превращений, протекающих в оксидах хромовых руд в присутствии угля.

2.2.3. Дериватографический анализ карботермического восстановления металлов из оксидов хромовых руд

При нагреве смеси порошков руды и угля протекают кристаллохимические превращения не только в объеме зерна феррихромпикотита, но и в пустой цементирующей породе руды.

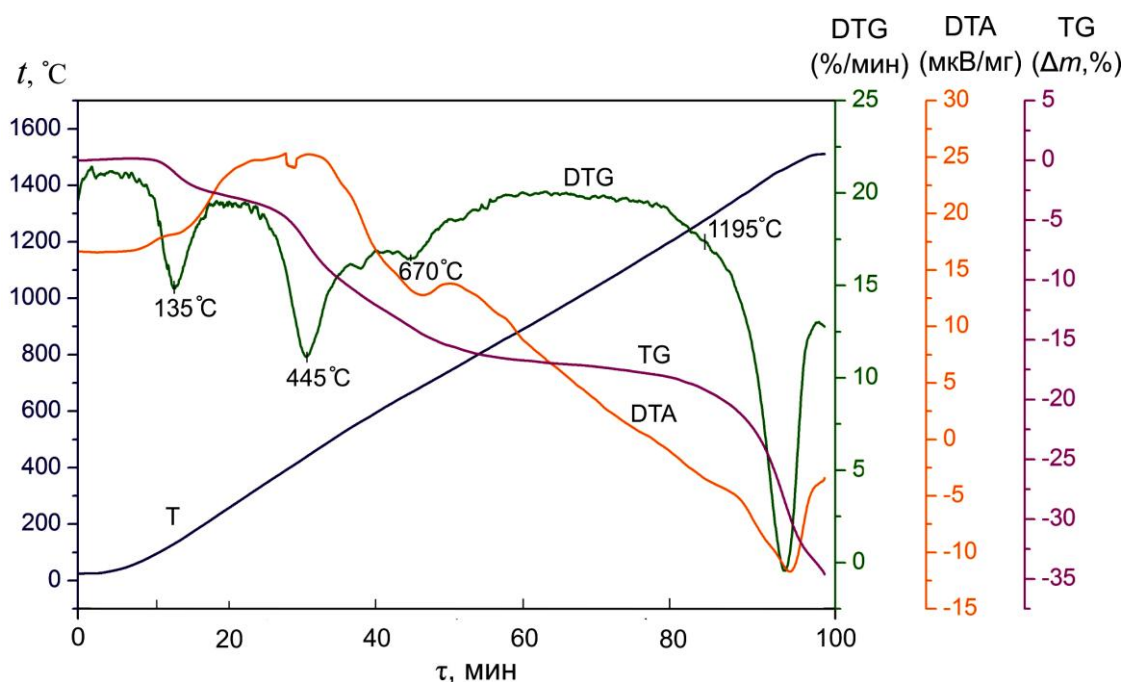


Рис. 2.8. Термограмма карботермического восстановления металлов твердым углеродом

Выявляются несколько пиков изменения скорости процессов кристаллохимических превращений. Выявляется начало удаления влаги при температуре 50°C. Максимальная скорость удаления влаги достигается при 130°C, затем наблюдается спад скорости изменения массы DTG до температуры 200°C (рис. 2.8). Это примерно соответствует результатам эксперимента по нагреву индивидуального

угля в окислительной и в инертной атмосферах (рис. 2.6 и 2.7). Потеря массы TG при этом составляет 2...5%.

При температуре 250°C начинают удаляться летучие компоненты. По мере повышения температуры до 440°C скорость выделения летучих компонентов повышается, затем наблюдается уменьшение скорости их выделения. Потеря массы при данной температуре составляет 10...12%.

Процессы удаления влаги и выделения летучих компонентов сопровождаются затратой тепла. Максимальный пик поглощений тепловой энергии DTA фиксируется при 300...500°C. При температуре 670°C наблюдаются кристаллохимические превращения в самой руде, когда происходит разложение серпентина в магнезиосиликатной фазе цементирующей породы. Аналогичные процессы разложения серпентинов протекают в турецких, верхнеуфалейских, варшавских, а также в саранских рудах, в которых температура разложения серпентина варьирует в интервале 655...685°C [110,111].

Следующий пик при 1195°C свидетельствует о начале восстановления металлов в феррихромпикотите, потеря массы при этой температуре составляет 16%. Резкое увеличение скорости потери массы DTG выявляется в интервале температур 1195...1460°C, при этом суммарная потеря массы составляет 32...35%.

Таким образом, процесс нагревания смеси руды с восстановителем сопровождается на начальных стадиях деструктивными перегонками летучих компонентов в самих углях, которые в целом не влияют на процессы восстановления, а на второй стадии протекают кристаллохимические превращения с последующим восстановлением металлов руды. Восстановление обусловлено наличием контакта твердого углерода с поверхностью рудных частиц после отгонки летучих компонентов при температуре 1195°C. Очевидно, что процессы карботермического восстановления с участием твердого углерода сопровождаются поглощением тепла. Об этом свидетельствует не только практика технологии производства углеродистого феррохрома, где рудовосстановительные печи, как правило, работают на повышенных мощностях, но и наши эксперименты, процессы восстановления

сопровождаются резким изменением теплового эффекта при температуре 1195...1500°C.

В связи с этим, с целью установления механизма восстановления, последовательности изменения кристаллохимической структуры непосредственно в контакте с твердым углеродом частицы руды увеличили до 1...3 мм. Температуру варьировали в интервале 1400...1500°C с различной времени выдержки.

2.3. Методика и результаты экспериментов по совместному восстановлению железа и хрома в кристаллической решетке хромшпинелидов

Эксперименты по твердофазному совместному восстановлению железа и хрома проводили в герметизированной печи Таммана с графитовым нагревателем. Исходные материалы порошков хромовой руды (размеры частиц 1..3 мм) и угля (размеры частиц 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°C или 1500°C и выдерживали при этой температуре в течение 60 или 180 минут. После отключения питания образцы охлаждали вместе с печью. 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.

2.3.1. Результаты восстановления металлов при температуре 1400°C

Результаты карботермического восстановления металлов в богатых и относительно мало метаморфизованных кемпирсайских рудах существенно отличаются от ранее полученных результатов восстановления этих металлов в бедных сильно измененных южноуральских хромовых рудах [2]. В бедных южноуральских рудах процесс восстановления распространяется по объему куска без образования на поверхности сплошной металлической оболочки, но с выделением металлической фазы в объеме, причем каналами распространения восстановительного процесса

являются нерудные прослойки силикатной фазы (рис. 2.9, а). В дальнейшем в этих рудах процесс восстановления распространяется от прожилок силикатной фазы вглубь блоков малоизмененного шпинелида с выделением металла по кристаллографическим плоскостям шпинелида (рис.2.9, б).

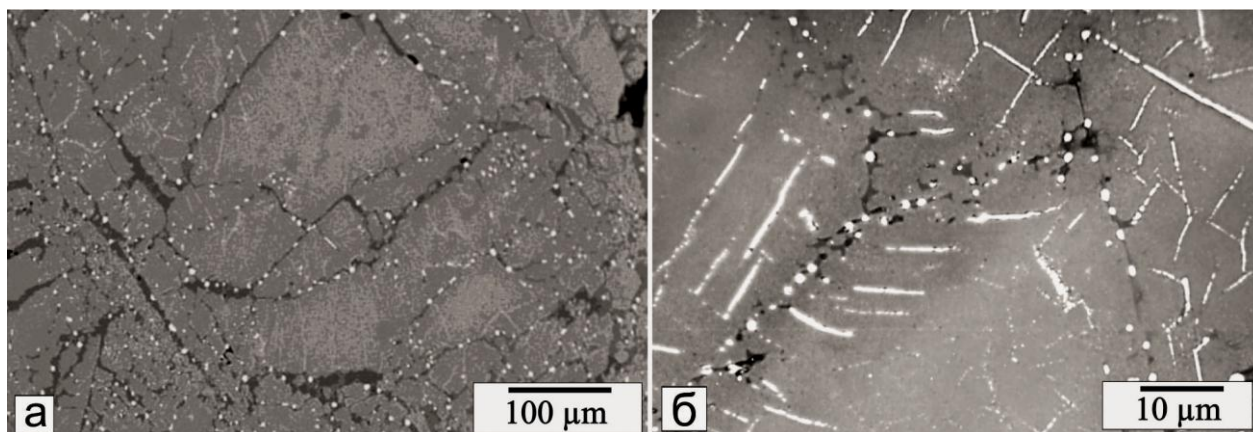


Рис. 2.9. Выделения металлической фазы в бедной южноуральской руде по трещинам, заполненным силикатной фазой (а), и в объеме зерна шпинелида от силикатных прослоек по кристаллографическим плоскостям шпинели (б) [2,88]

В богатых хромовых рудах при отсутствии прожилок силикатной фазы восстановление развивается фронтально от поверхности (рис. 2.10) и по объему куска распространяется значительно медленнее по сравнению с бедными хромовыми рудами, разбитыми сеткой силикатных прожилок. На поверхности рудных зерен образуются относительно крупные выделения сначала в виде несплошной оболочки, а в мало измененном внутреннем объеме зерен – в виде мелких металлических образований, образующих отдельные строчки.

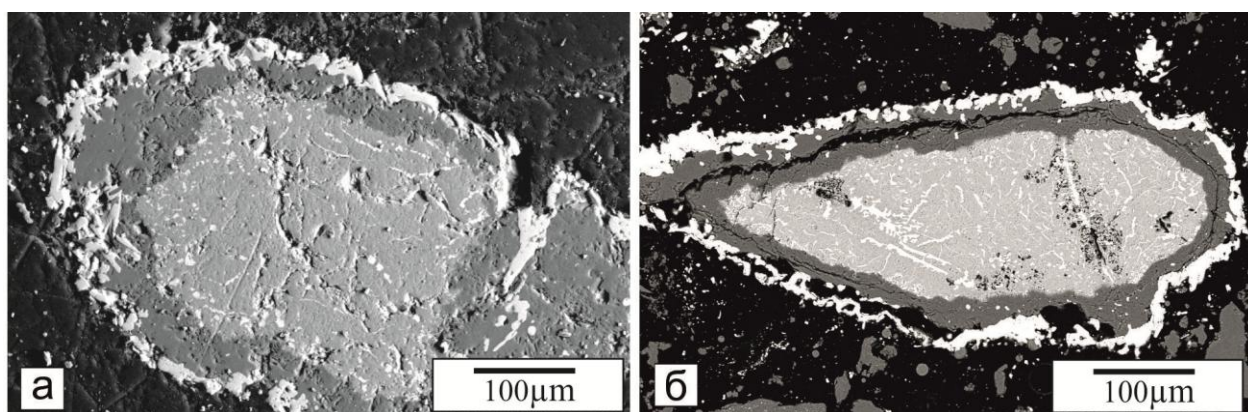


Рис. 2.10. Вид зерен хромшпинелида в богатой кемпирсайской руде после восстановительного обжига при температуре 1400°С в течение 1 часа (а) и 3-х часов (б)

Между наружной металлической оболочкой и внутренней малоизмененной частью зерна видна прослойка измененной оксидной фазы (рис. 2.10, а), которая с увеличением времени выдержки мало изменяется по размерам, но становится более ярко выраженной (рис. 2.10, б).

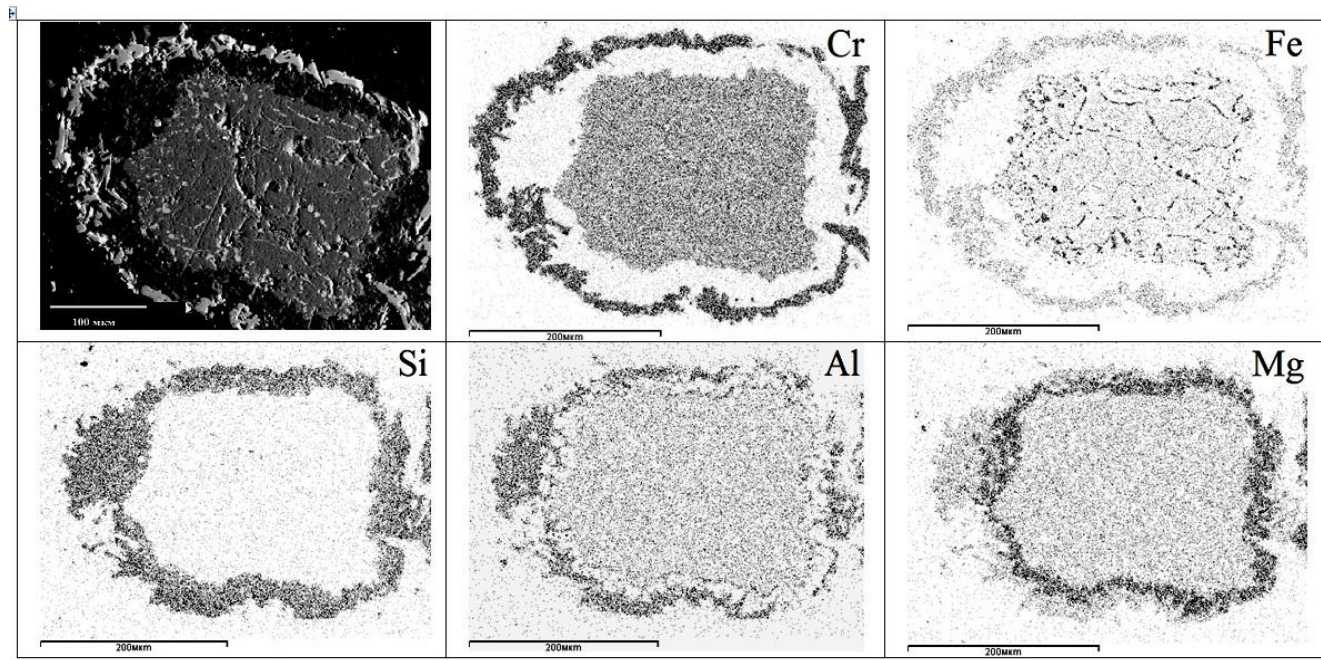


Рис. 2.11. Карта распределения элементов в зерне хромшпинелида после восстановительного обжига при температуре 1400°C в течение 1 часа

В фазе на поверхности зерна феррихромпикотита обнаруживаются хром и железо, а в прилегающей к металлической оболочке темной оксидной фазе появляется ранее не обнаруживаемый в рудном зерне кремний, а также возрастает концентрация алюминия и магния (рис. 2.11).

Количественное исследование состава вновь образованных фаз показало, что в металлической фазе на поверхности зерна феррихромпикотита хром и железо присутствуют в пропорции, примерно соответствующей их содержанию в исходном рудном зерне (точка анализа 1; рис. 2.12, а). 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 (точка анализа 2; рис. 2.12, а).

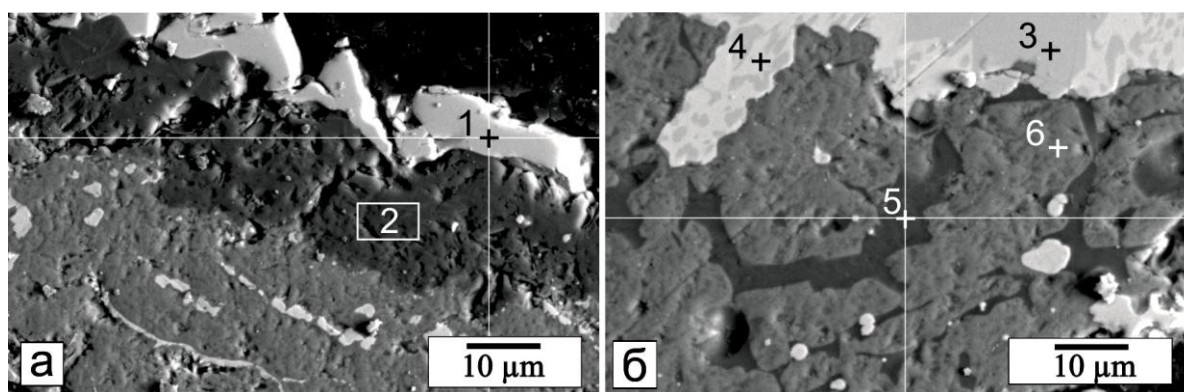


Рис. 2.12. Новообразования в зерне хромшпинелида после восстановительного обжига при температуре 1400 °С в течение 1 часа: содержание элементов (ат. %) в точках анализа:

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe
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

В металлической фазе, выделившейся внутри малоизмененного зерна за счет темной оксидной фазы, в пределах одной металлической частицы выявляются незначительно отличающиеся по цвету две фазы сплава железо–хром: обогащенная железом и обедненная хромом или наоборот, обедненная железом и обогащенная хромом (рис. 2.12, б; точки 3 и 4). В оксидной фазе, прилегающей к выделившемуся внутри малоизмененных зерен металлу, появляются небольшие темные новообразования алюмосиликата магнезия с примесью катионов натрия, калия и кальция (рис. 2.12, б; точка 5). В шпинелиде уменьшаются концентрации железа и хрома, несколько возрастают концентрации магнезия и алюминия (рис. 2.12, б; точка 6).

Увеличение продолжительности выдержки при температуре 1400 °С до 3-х часов принципиальных изменений в характере распределения продуктов восстановления не обнаруживается (рис. 2.13). 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. Эта зона практически очистилась от металлических выделений. В металлической оболочке на поверхности зерен и

микрорентгеноспектральным (рис. 2.13, точка 1) и рентгеноструктурным (приложение 2.1) анализами обнаруживаются карбиды $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$. В ставшей более пластичной оксидной фазе буферной зоны образовался алюмосиликат магния с примесью катионов натрия, калия, кальция, небольшим содержанием катионов хрома и железа (рис. 2.13, точка 2), а внутри зерен комплексная шпинель обогатилась магнием и алюминием вследствие уменьшения содержаний катионов хрома и железа. В шпинели обнаруживаются также небольшие концентрации ранее не обнаруживаемым кремния и кальция (рис. 2.13, точка 4).

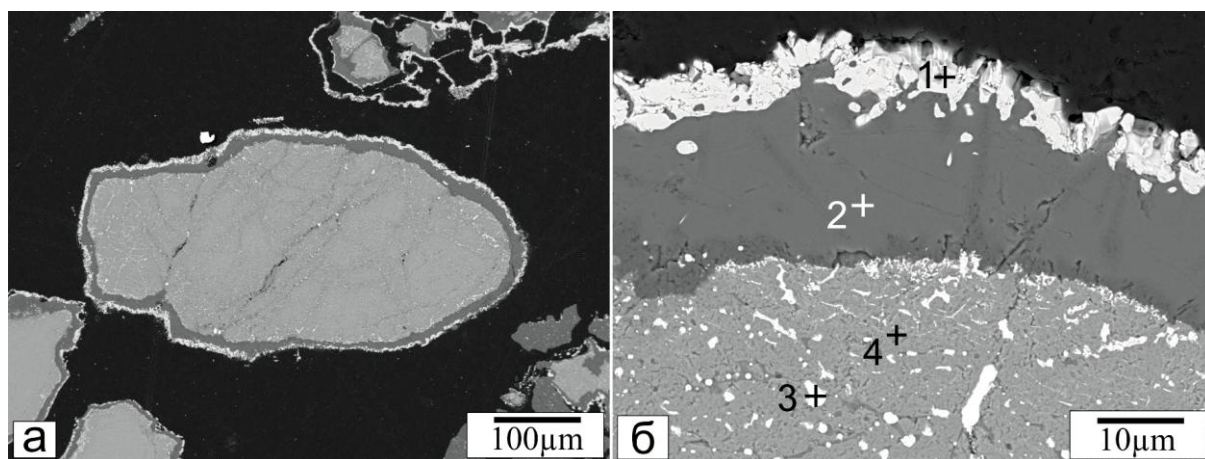


Рис. 2.13. Новообразования в зерне хромшпинелида после восстановительного обжига при температуре 1400°C в течение 3-х часов. Содержание элементов (ат. %) в точках анализа:

	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Fe	Ni
1	44,17	—	—	—	—	—	—	—	—	46,17	9,66	—
2	—	61,63	0,16	9,08	7,91	16,91	0,27	0,10	3,31	0,55	0,08	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45,69	53,83	0,48
4	—	60,48	—	10,7	4,50	0,07	—	—	0,03	20,51	4,14	—

2.3.2. Результаты восстановления металлов при температуре 1500°C

Эксперименты по твердофазному восстановлению металлов из решетки феррихромпикотита богатых хромовых руд вызвали существенные изменения в характере распределения продуктов и в составе фаз при температуре 1500°C, времени выдержки до 3-х часов (рис. 2.14).

Исходные рудные зерна в процессе восстановления практически полностью металлизировались, остались лишь отдельные нерудные прослойки тугоплавких оксидов, заключенных в объеме металлической фазой и большей части обнаруживаются нерудные прослойки на поверхности частиц.

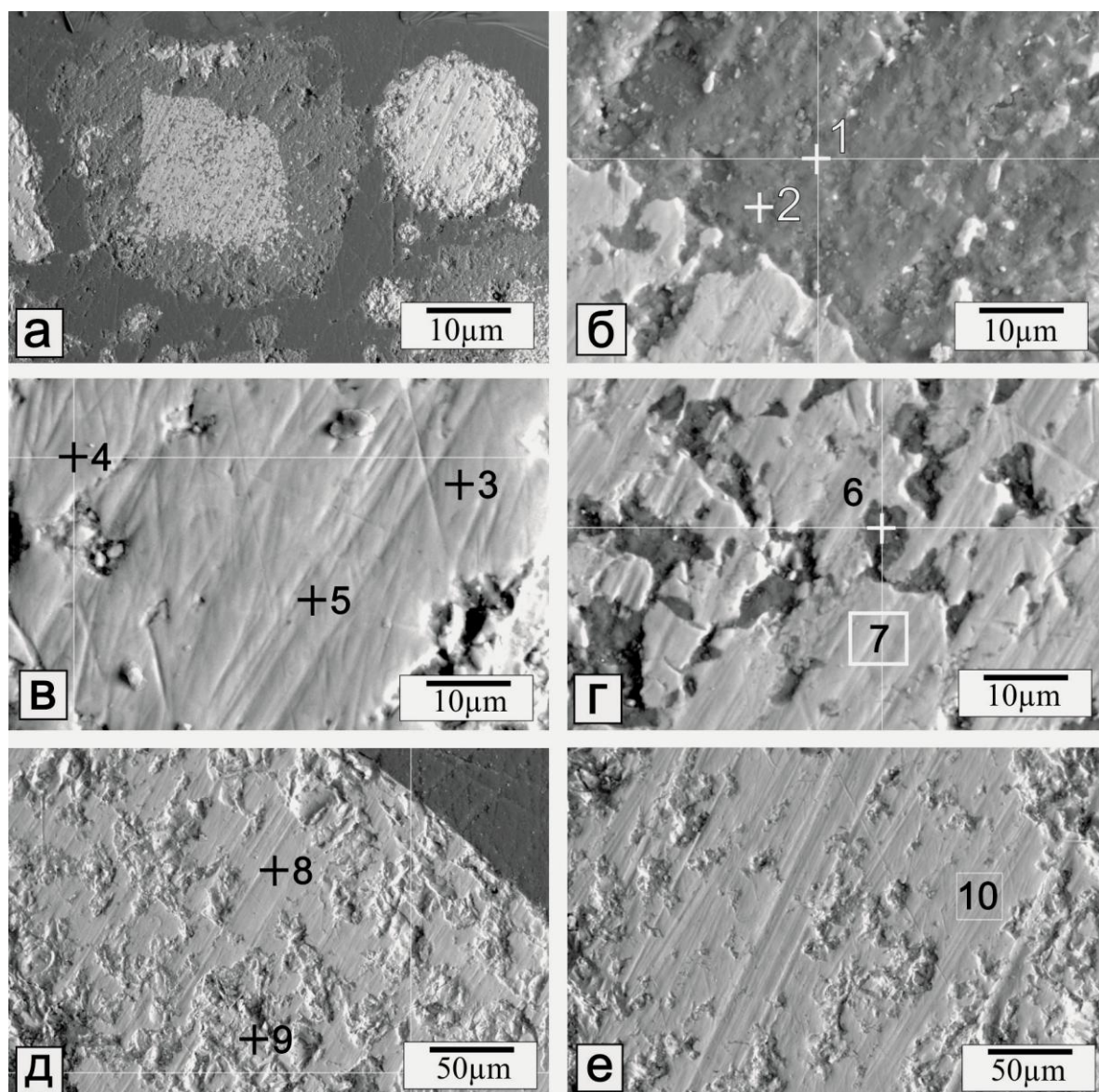


Рис. 2.14. Новообразования в зерне хромшпинелида после восстановительного обжига при температуре 1500°C в течение 3-х часов. Содержание элементов (ат. %) в точках анализа:

	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Ti	Mn	Ni
1	—	50.16	48.70	0.76	—	0.39	—	—	—	—
2	—	56.07	31.38	12.08	—	0.30	—	0.16	—	—
3	—	—	—	—	8,80	73,42	17,78	—	—	—
4	—	—	—	—	2,15	83,53	13,14	—	1,18	—
5	—	—	—	—	17,53	62,61	19,86	—	—	—
6	—	56,56	22,53	18,74	0,34	1,84	—	—	—	—
7	—	—	—	—	3,49	82,41	14,10	—	—	—
8	—	—	—	—	15,21	46,86	37,19	—	—	0,74
9	49,79	—	—	—	—	45,37	4,84	—	—	—
10	—	—	—	—	8.80	73.42	17.78	—	—	—

Наружная оболочка зерен, состоявшая ранее из карбидов хрома и железа, практически исчезла, сохранились лишь ее отдельные участки, а из материала

этой оболочки сформировались самостоятельные сфероподобные образования (рис. 2.14, а). Вместо алюмосиликатов в буферной оксидной зоне появились магнезия и алюмомагнезиевая шпинель (рис. 2.14, б; точки 1 и 2). Сердцевина зерна практически полностью металлизировалась, а металл сердцевины наряду с хромом и железом содержит заметное количество кремния (рис. 2.14, в; точки 3-5). Согласно РСМА металлизированная сердцевина представлена α -FeCr фазой (приложение 2.2). В оксидном остатке в сердцевине бывшего рудного зерна содержится только алюмомагнезиевая шпинель (рис. 2.14, г; точка 6). Новые сфероподобные образования, возникшие из ранее существовавших на поверхности зерна карбидов, образованы сплавом хрома, железа и кремния (рис. 2.14, д; точки 8 и 10).

2.4. Обсуждение экспериментальных результатов

Эксперименты по твердофазному карботермическому восстановлению хрома и железа в богатых хромовых рудах выявили существенные отличия от результатов восстановления этих элементов в бедных рудах, в которых зерна шпинели разбиты сеткой трещин, заполненных силикатной фазой. В бедных рудах восстановительный процесс распространяется по силикатной фазе в трещинах, быстро охватывая весь объем куска руды и каждого рудного зерна. В богатых рудах восстановительный процесс от поверхности вглубь кусков и зерен распространяется фронтально. Сначала в восстановительный процесс относительно быстро вовлекается практически весь объем кусков и рудных зерен, о чем свидетельствует появление металлических частиц в объеме зерен на значительном удалении от поверхности. Но одновременно с этим происходит диффузия хрома и железа на поверхность с образованием на поверхности карбидной фазы и растворением металла в силикатной оксидной фазе вблизи поверхности. Этот процесс завершается образованием сплошной карбидной оболочки на поверхности кусков или зерен шпинелида и практически полностью свободной от металлических частиц прослойки между карбидной оболочкой и зоной мало подвергнутого восстановлению рудного зерна. После образования сплошной карбидной оболочки и силикатной прослойки восстановительный процесс резко затормаживается и практически полностью останавливается.

Увеличение температуры до 1500°C приводит к восстановлению не только железа и хрома, но и кремния. В результате меняется состав карбидной оболочки – в составе карбидов появляется кремний. Такие карбиды имеют более низкую температуру плавления, вследствие этого сплошная карбидная оболочка разрушается, а восстановительный процесс продолжается до завершения с образованием в рудном зерне металлического сплава Cr-Fe-Si и остаточных оксидов MgO и $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

На основании полученных результатов следует также сделать вывод о том, что реакции твердофазного восстановления металлов из оксидов и богатых хромовых руд протекают, несомненно, по электрохимическому механизму [2,90].

Основной особенностью электрохимического восстановления является пространственное разделение между восстанавливаемым металлом, находящимся в объеме плотноупакованной кристаллической решетки оксида, и восстановителем, находящимся частично в контакте с оксидами на поверхности рудного зерна. В таком случае к месту образования металлической фазы в объеме феррихромпикотита не требуется подводить восстановитель, а также отводить газообразные продукты реакции CO или CO_2 . Необходимым и достаточным условием для этого является появление «лишних» электронов, которые могут быть локализованы находящимися в этом месте катионами, что приведет к появлению атомов металла.

При углеродотермическом восстановлении источником «лишних» электронов является химическая реакция извлечения кислорода на поверхности куска или рудного зерна. В результате удаления кислорода в анионной подрешетке оксида образуется заряженная двумя электронами кислородная вакансия, что является обязательным для сохранения в решетке в целом и в локальном объеме вблизи вакансии равенства положительных и отрицательных зарядов. Поверхность оксида разрыхляется анионными вакансиями, а «лишние» электроны в анионной вакансии под действием заряда катионов смещаются и локализуются у катионов, понижая заряд катионов вплоть до нуля, т.е. до металлического состояния. «Лишние» электроны перемещаются вместе с анионной вакансией и накапливаются в местах исчезновения (стока) вакансий, которые обычно связаны с дефектами решетки. В

местах стока вакансий накапливаются катионы с нулевым зарядом, что при некотором их количестве сопровождается образованием между ними металлической связи и появлением металлического зародыша (рис. 2.15).

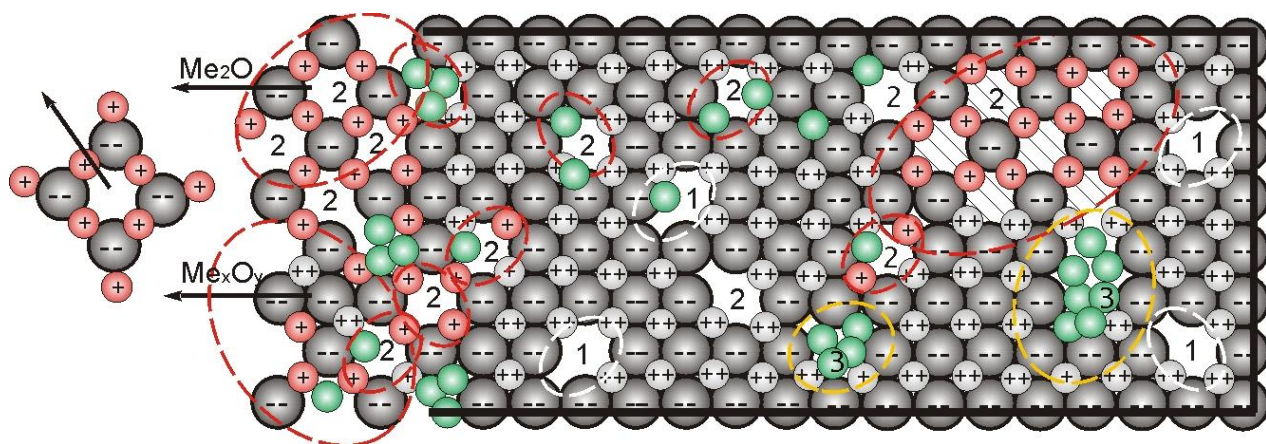


Рис. 2.15. Схема образования металлической фазы в кристаллической решетке оксидов: 1 – термические парные (анион + катион) вакансии, 2 – восстановительные (заряженные) анионные вакансии, 3 – зародыш металлической фазы [112]

Место выделения металлической фазы определяется скоростью образования и рассеивания заряженных вакансий. При высокой скорости образования и небольшой скорости рассеивания металлическая фаза выделяется на поверхности. Небольшая скорость образования и относительно большая скорость рассеивания вакансий приводит к образованию на поверхности комплексов, соответствующих низшим оксидам, их отрыву и сублимации, а также к перемещению электронов в объем оксида и выделению металлической фазы внутри оксидной.

Наши эксперименты убедительно свидетельствуют о том, что первичным продуктом карботермического восстановления металлов из хромитовых руд является безуглеродистый феррохром, выделяющийся в объеме шпинели на значительном удалении от места контакта оксидов с восстановителем. Это не согласуется с распространенной точкой зрения, согласно которой первичным продуктом должны быть карбиды металла вследствие большего изменения энергии Гиббса при их образовании по сравнению с изменением этой энергии при образовании металлического сплава [49].

В экспериментах также выявлен периодический характер восстановления металлов: скорость восстановления катионов железа и хрома периодически изме-

няется – с большей скоростью идет восстановления то катионов железа, то катионов хрома. Это приводит к разному соотношению их концентрации в разных точках образующегося в твердом состоянии сплава феррохрома. Об этом свидетельствует разный цвет отдельных участков одной частички сплава (см. рис. 2.12, б) и подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа (точки 3 и 4 на рис. 2.12, б). Это также противоречит существующим взглядам на последовательность восстановления металлов, когда считается, что в хромовых рудах вначале восстанавливается железо с образованием из хромита оксида хрома Cr_2O_3 , а далее из оксида хрома восстанавливается хром [49].

Восстановление хрома и железа в решетке феррихромпикотита обогащает шпинелид невосстанавливаемыми при этих условиях элементами – магнием и алюминием. Наряду с обогащением магнием и алюминием в объеме зерен, прилегающем к металлической фазе, всегда обнаруживается заметное содержание катионов кремния (рис. 2.12; точка 5), который в исходном зерне феррихромпикотита микрорентгеноспектральным анализом не обнаруживали. В образовании силикатной фазы у поверхности зерна шпинелида возможно участие золы восстановителя, тем более, что в составе силикатной фазы одновременно появляются кальций и калий. Однако силикатная фаза всегда образуется рядом с металлом и в объеме зерна вдали от поверхности.

Появление в остатках рудного зерна силикатной фазы возможно свидетельствует о присутствии в шпинелиде малых количеств растворенных примесей, что противоречит заключению авторов [108] о невозможности растворения в хромшпинелидах катионов кремния. Эти авторы считают, что по геометрическим соотношениям в структуру шпинели могут входить катионы с ионным радиусом от 44 пм до 100 пм, а поскольку $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,39$ пм и $r_{\text{Ca}^{2+}} = 106$ пм, то ни кремний, ни кальций в кристаллическую решетку шпинели входить не должны. Результаты наших экспериментов скорее подтверждают точку зрения авторов [112] о возможности замещения типа $2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ или $\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ в структуре шпинели. Вследствие подобного замещения в решетке шпинелида возможно также присутствие катионов Ti^{4+} (рис. 2.14; точка 2).

Увеличение времени выдержки до трех часов в процессе восстановления приводит к насыщению металлического сплава углеродом на поверхности рудного зерна с образованием ярко выраженной непрерывной карбидной оболочки металла (рис. 2.13, точка 1). Образование карбидов сопровождается понижением энергии Гиббса системы, поэтому постепенно весь образовавшийся на поверхности сплав превращается в карбиды. В результате более низкого химического потенциала хрома и железа в карбидах и наличия контакта карбидов со свободным углеродом восстановителя в дальнейшем начинается переход в карбидный слой катионов железа и хрома из силикатной фазы буферной зоны. Это ведет к нарушению установившегося равновесия между металлической и оксидной фазами в буферной зоне и сопровождается растворением находящихся здесь металлических образований. Видимым результатом является освобождение зоны от металлических включений (рис. 2.13, б; точка 2).

Образование сплошной оболочки карбидов на поверхности и извлечение из решетки оксида катионов с образованием в силикатной фазе катионных вакансий ведет к увеличению плотности плотноупакованной анионной подрешетки [112,113]. Вследствие этого процессы массопереноса замедляются и практически останавливаются. Поэтому увеличение продолжительности выдержки при температуре 1400°C до 3-х часов не ведет ни к расширению буферной зоны, ни к увеличению количества металлической фазы в центре рудного зерна.

При температуре 1500°C происходит восстановление кремния из силикатной фазы буферной зоны карбидами хрома и железа. Карбиды трансформируются в силикокарбиды с разным соотношением концентраций кремния и углерода и с более низкой температурой плавления, которые формируют сфероподобные агломераты, освобождая поверхность рудного зерна для дальнейшего взаимодействия восстановителя с анионами кислорода. Процесс образования заряженных анионных вакансий вновь ускоряется, восстановительный процесс распространяется на весь объем рудного зерна. При этом в центральной зоне рудного зерна образуется сплав железа, хрома и кремния, но уже без участия углерода (точки 3,4,5,7 на рис. 2.14). Небольшое количество оксидного остатка от

исходного хромшпинелида после извлечения железа, хрома и кремния превращается в магнезиальную шпинель и магнезию.

2.5. Заключение по главе 2

- Экспериментально исследованы кристаллохимические, тепловые и гравиметрические превращения углей коркинского месторождения. Наиболее интенсивные пики разложения с выделением воды наблюдали при температуре 100°C, максимальную скорость удаления летучих компонентов при температуре 450°C с постепенным снижением скорости выделения летучих вплоть до 800°C;

- дериватографические исследования смеси порошков руды и восстановителя позволили выявить пики начала разложения серпентина в магнезиосиликатной фазе (670°C) и восстановления при температуре ~ 1200°C. Это свидетельствует о невозможности участия летучих компонентов угля в процессе восстановления, так как летучие компоненты удаляются при температуре существенно более низкой (450...800°C), чем процессы начала восстановления (~ 1200°C);

- исследован механизм и последовательность восстановления металлов в комплексных оксидах богатых хромовых руд кемпирсайского месторождения. Полученные результаты сопоставлены с результатами твердофазного восстановления металлов в комплексных оксидах бедных хромовых руд уральских месторождений;

- подтверждено, что восстановление протекает электрохимическим процессом путем распространения в кристаллической решетке анионных вакансий, образовавшихся на поверхности реагирования с восстановителем, и связанных с вакансиями «лишних» электронов;

- первичным продуктом углеродотермического восстановления металлов из хромшпинелидов являются металлические железо и хром. Образование карбидов является вторичным процессом взаимодействия выделившихся на поверхности металлов с углеродом восстановителя;

- установлено, что процессы твердофазного восстановления хрома и железа в комплексном оксиде протекают по принципу периодических реакций: вначале

с большей скорости идет восстановление одного металла, а затем по мере уменьшения его концентрации возрастает скорость восстановления другого. Далее по мере уменьшения в комплексном оксиде концентрации этого элемента его восстановление замедляется и увеличивается скорость восстановления первого;

- выявлено влияние карбидообразования на процессы твердофазного восстановления. Образование сплошной оболочки карбидов на поверхности рудных зерен блокирует поверхность зерен, что приводит к остановке процесса восстановления и хрома и железа;

- впервые показано, что восстановление растворенного в решетке шпинелида кремния при повышении температуры и частичное замещение им углерода в карбидах с образованием комплексных силикокарбидов способствует разрушению карбидной оболочки и возобновлению процесса восстановления металлов во всем объеме шпинелида.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ВМЕЩАЮЩЕЙ («ПУСТОЙ») ПОРОДЫ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА

Вмещающие породы хромовых руд играют большую роль в процессе карбо-термического восстановления. Наиболее благоприятные условия восстановления металлов выявляются у так называемых бедных хромовых руд, где преобладают силикатные фазы (вмещающая порода), граничащие с зернами хромшпинелида [109]. Исследования минералогического состава руд месторождений Рай-Из, Варшавского, Камбулатовского показали, что цементирующая порода и заполняющая межзерновые промежутки фаза представлены в основном хлоритом [110,111]. Как уже отмечалось, ранее проведенные эксперименты с бедными хромовыми рудами показали [109], что восстановительные процессы в рудах уральских месторождений протекают в основном по прожилкам силикатных фаз, захватывая весь объем куска. Преобразования в рудном минерале наблюдались преимущественно по границам зерен хромшпинелида с нерудным веществом – хлоритами. На этих границах обнаруживались множество металлических частиц, а также выделений новых оксидных фаз. Следует отметить, что карбидные фазы на поверхности рудных зерен в процессе твердофазного восстановления таких руд сплошных оболочек не образовывали. Поэтому процесс восстановления железа и хрома продолжался и заканчивался образованием металлического сплава и остаточной оксидной фазы в виде магнезии MgO и магнезиальной шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$.

В наших экспериментах с богатыми кемпирсайскими рудами, где влияние вмещающей породы силикатных фаз оказалось пренебрежительно малым, восстановительные процессы протекали много медленнее и после образования на поверхности зерна сплошной карбидной оболочки практически останавливались.

Для увеличения скорости восстановления металлов из богатых хромовых руд в отработанном технологическом процессе производства углеродистого феррохрома вводят так называемые флюсующие материалы на основе оксида кремния – кварцит, шлак от производства силикохрома и др. [108]. При этом предполагается, что флюсующие добавки снижают температуру плавления шлака, способствуя

переводу твердофазного восстановления в жидкофазный, при котором процессы массопередачи протекают с большей скоростью.

Однако эксперименты с бедными уральскими рудами [109] и описанные выше наши эксперименты с богатыми кемпирсайскими рудами свидетельствуют о значительном влиянии силикатных фаз на процессы твердофазного восстановления, являясь проводниками электрических зарядов, то есть твердыми электролитами в возникающих при восстановлении концентрационных гальванических ячейках.

В связи с этим, были проведены прямые эксперименты по выявлению влияния силикатсодержащих материалов на процессы твердофазного восстановления. На первом этапе были проведены эксперименты с использованием дунитов южно-уральских месторождений. Выбор природного дунита определялся тем, что в силикатной фазе дунита содержатся отдельные вкрапленные кристаллы хромшпинелида. При этом кристаллы хромшпинелида изолированы от восстановителя силикатной фазой, контактирующей непосредственно с твердым углеродом.

На втором этапе проводили эксперименты с искусственным нанесением силикатсодержащих материалов на поверхность рудных частичек. Цель нанесения силикатсодержащих материалов заключалась в том, чтобы исключить контакт зерен хромшпинелида с твердым углеродом и, тем самым, исключить образование сплошной карбидной оболочки.

3.1. Восстановление металлов в одиночных кристаллах хромовой шпинели, вкрапленных в силикатную фазу дунита

Дуниты – горная вулканическая порода, образованная водными силикатами магния и железа с вкраплениями одиночных кристаллов хромита и содержащая примерно 10% (масс.) железа. Состав силикатной фазы дунита характеризуется как серпентизированный оливин (пироксен) и описывается формулой $m[2\text{Mg}(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2 + (\text{Mg},\text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с небольшим количеством серпентизированного клинопироксена [114]. Минералогический состав дунит состоит из вкрапленных кристаллов хромшпинелиды $(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ (рис.3.1; точка 1), заключенные в серпентизированную силикатную породу (рис. 3.1; точка 2).

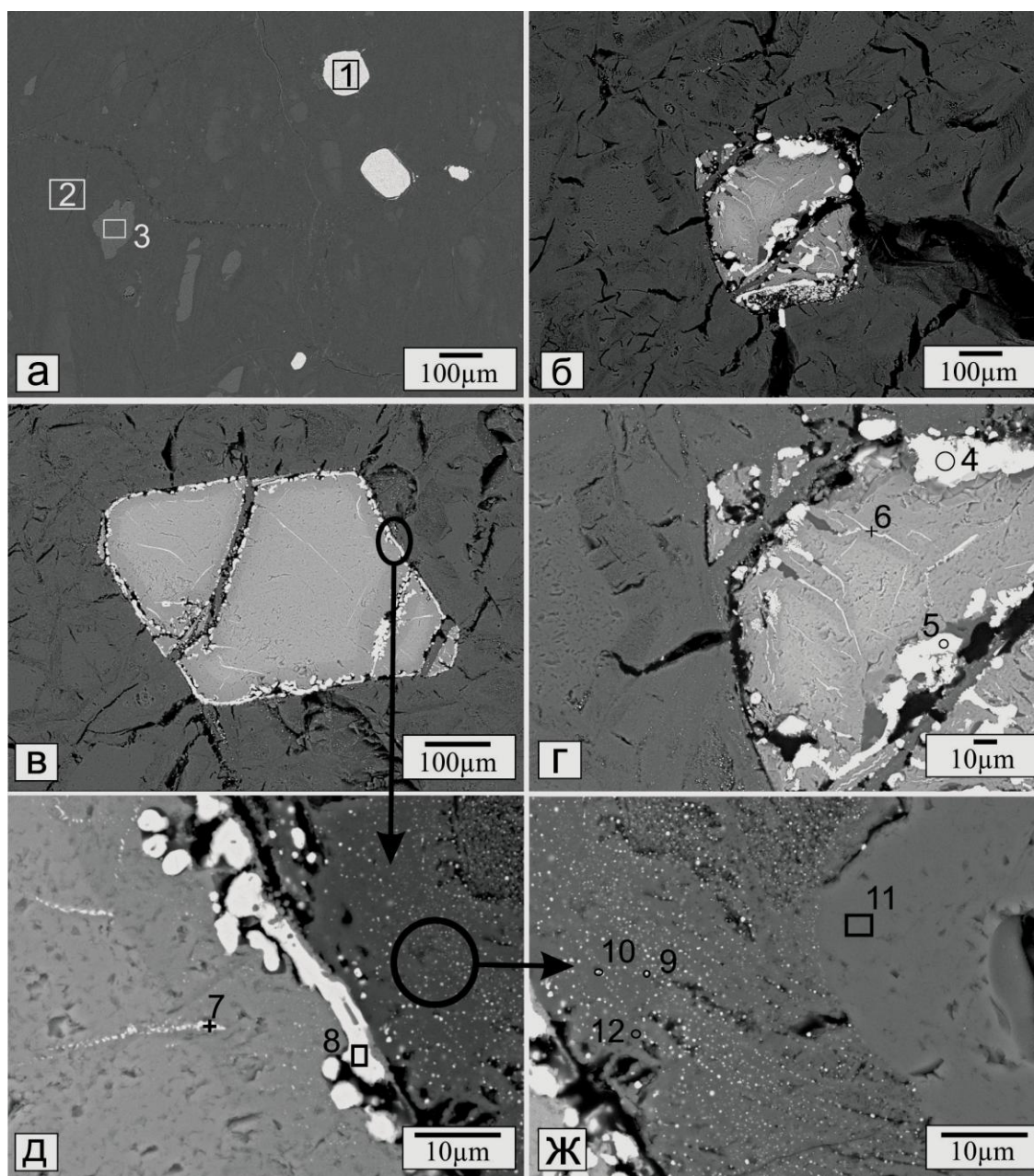


Рис. 3.1. Результаты экспериментов по восстановлению металлов во вкрапленных в дунит одиночных кристаллах хромшпинелида: а – исходная структура образца; б-ж – после восстановительного обжига

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	–	–	–
7	–	–	–	–	–	–	21,0	77,6	1,4	–	–
8	–	–	–	–	–	–	8,5	91,1	0,4	–	–
9	–	–	–	–	–	–	–	88,3	4,0	7,7	–
10	–	–	–	–	–	–	–	89,1	9,9	1,1	–
11	45,8	29,2	–	18,6	0,2	–	0,2	5,8	–	–	0,2
12	47,5	29,3	–	21,2	–	–	–	2,0	–	–	–

Методика экспериментов заключалась в следующем. Исходные образцы соловьегогорского дунита (Свердловская область) прокалили при температуре 900°C в течение 180 мин с целью удаления влаги. Смесь прокаленных кусочков дунита с молотым углем засыпали в графитовый тигель и при температуре 1250 °C в течение 1 часа выдерживали печи Таммана.

Эксперименты показали, что при относительных невысоких температурах 1250°C восстановительные процессы протекают не только в силикатной фазе (оливин), где восстанавливаются катионы железа, но и во вкрапленных зернах хромшпинелида. Наряду с выделением частичек железа в силикатной фазе обнаруживаются ранее не обнаруживаемый никель и кобальт. Это привело к обогащению силикатной фазы (оливина) магнием и кремнием с образованием новой фазы – форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Особого внимания заслуживает факт восстановления металлов по окраине зерен шпинелида, металл выделяется прерывисто, по химическому составу представляет собой безуглеродистый феррохром (рис. 3.1, б и г; точка 4). В малоизмененном зерне хромшпинелида также выделяются мелкие металлические частицы, образующие цепочки по всему объему зерна. Металл представляет собой безуглеродистый феррохром с некоторым содержанием никеля (рис. 3.1, д; точки 7 и 8). Таким образом, даже в хорошо изолированных в природных дунитах зернах феррихромпикотита в ходе восстановительного обжига выделялись металлические частицы, причем не только по периферии зерен, но и внутри самих зерен.

Селективное восстановление проявляется также в силикатной нерудной фазе, где происходит восстановление не только катионов железа, но и рассеянных металлов кобальта и никеля, растворенных в решетке оливина. Об этом свидетельствует появление в металлическом сплаве железа никеля и кобальта (рис. 3.1, ж; точки 9 и 10). В то же время катионы магния, алюминия, кремния, которые при данных условиях восстановительного обжига не восстанавливаются, остаются в кристаллической решетке оксидной фазы.

Таким образом, восстановление хрома и железа в кристаллической решетке хромшпинелида, вкрапленного в большой объем силикатной фазы, свидетельствует о том, что силикатная фаза является хорошим проводником распространения восстановительного процесса. Учитывая положительное влияние силикатных фаз на распространение процессов восстановления металлов, появилась предположение о возможном ускорении восстановления путем нанесения силикатных материалов на поверхность зерен шпинелидов богатых хромовых руд.

3.2. Влияние искусственной силикатной оболочки, нанесенной на поверхность рудных зерен

Методика подготовки рудного материала к восстановительному обжигу в этой серии экспериментов заключалась в следующем. Для образования оболочки приготовили водную суспензию из тонкоизмельченных (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: энстатит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, кордиерит $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, ортопироксен $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, клинопироксен $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и стекло. В суспензию добавили примерно 8% (от массы воды) жидкого стекла. Кемпирсайскую хромовую руду с малоизмененным первичным шпинелидом размололи, отобрали фракцию 0,63...2,0 мм, порошок смочили суспензией, далее добавили шлак, дунит, кварцит или кварцевое стекло по отдельности с приготовлением соответственно четырех образцов.

Образцы подвергались сушке в течение 24 часов. Просушенный порошок руды с нанесенными на поверхность различными силикатами смешали по отдельности с порошком энергетического угля. Смесь нагревали в печи Таммана в графитовом тигле до температуры 1400°C и выдерживали при этой температуре 180 мин. После изотермической выдержки тигли с реакционной смесью охладили до комнатной температуры вместе с печью. Полученные продукты восстановительного обжига заливали в эпоксидную смолу и изучали на оптическом и электронном сканирующем микроскопах.

3.2.1. Влияние оболочки из дунита

Нанесение дунита на поверхность хромовых руд привело лишь к незначительным изменениям в рудных зернах по сравнению с восстановлением без нанесения силикатной фазы (рис. 3.2).

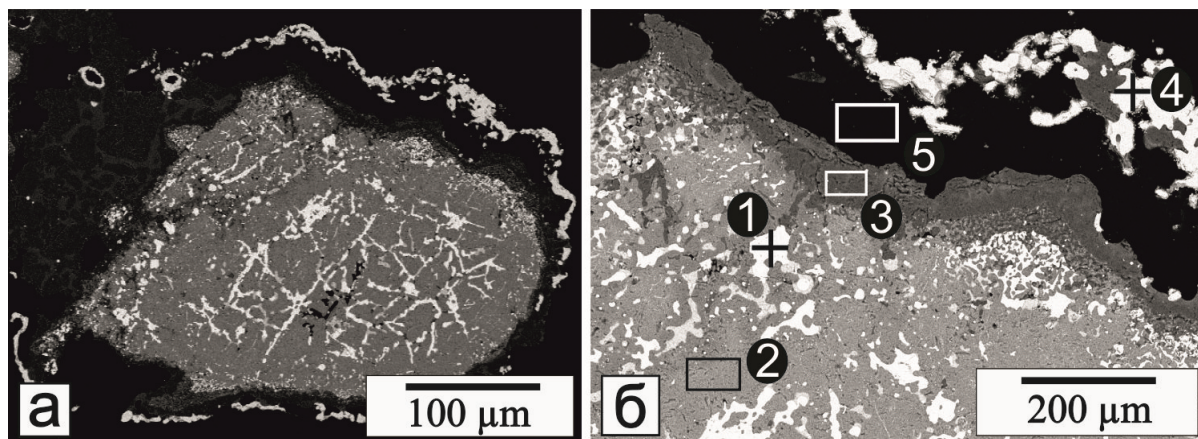


Рис. 3.2. Результаты экспериментов хромовой руды с оболочкой дунита

Точка	Содержание элементов, ат. %							
	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	–	–	–	–	–	–	45,5	54,5
2	–	66,4	10,1	3,4	–	–	19,6	–
3	–	63,8	19,2	9,2	7,50	–	–	–
4	31	–	–	–	–	–	51,9	16,9
5	–	62,4	17,75	3,45	14,75	1,3	0,35	–

Как и в случае восстановления без искусственно нанесенной силикатной фазы, на поверхности рудных частиц появилась несплошная карбидная оболочка (рис. 3.2, б; точка 4), под ней зона, в которой отсутствуют металлические частицы (рис. 3.2, б; точка 5), а далее зона с выделившимися по кристаллографическим плоскостям шпинели частицами безуглеродистого металлического сплава Cr-Fe. В буферной зоне фиксируется остаточное содержание хрома, практически полностью отсутствует железо. На границе буферной зоне с малоизмененным зерном шпинелида присутствует оксидная прослойка, образованная катионами магния, алюминия и кремния (рис. 3.2, б; точка 3). По-видимому, отличие по содержанию кремния между двумя оксидными прослойками буферных фаз свидетельствует о присутствии остаточного дунита, нанесенного на поверхности хромовых руд. Если концентрация кремния в первой буферной зоне 14,75% Si (ат.), то в прилегающей к малоизмененному зерну во второй буферной зоне 7,5% Si (ат.).

В глубине зерна обнаруживаются выделения частичек безуглеродистого феррохрома (рис. 3.2, б; точка 1). Примечательно, что восстановительный процесс охватил весь объем решетки шпинелида с выделением множества металлических частиц (рис. 3.2, а). Малоизмененная оксидная часть представлена шпинелью с небольшим содержанием хрома, но в ней практически отсутствует железо (рис. 3.2, б; точка 2).

3.2.2. Влияние оболочки из шлака

Добавки шлака от производства углеродистого феррохрома также мало повлияли на интенсивность восстановления металлов в объеме куска руды (рис. 3.3, а), хотя несмотря на относительно низкую температуру эксперимента выделение металлических частиц обнаруживаются не только на поверхности хромовой руды, но и в объеме зерен феррихромпикотита (рис. 3.3).

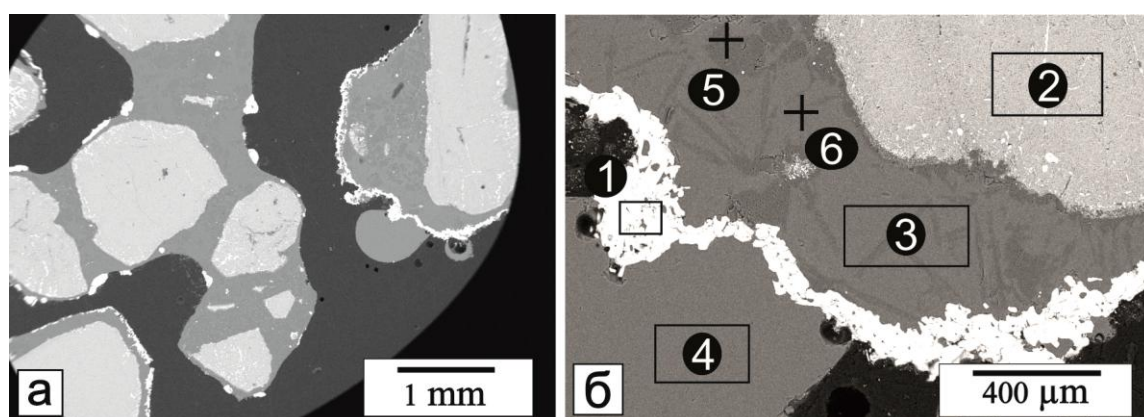


Рис. 3.3. Результаты экспериментов хромовой руды с оболочкой шлаком:

Точка	Содержание элементов, ат. %							
	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	35	—	—	—	1,5	—	49,9	13,7
2	—	64,3	9,5	3,8	0,3	—	18,5	3,4
3	—	62,9	12,0	6,4	16,3	2,3	0,1	—
4	—	63,5	12,6	5,6	16,0	2,3	0,1	—
5	—	61,6	25,2	0,2	12,5	—	0,5	—
6	—	63,2	10,3	6,7	17,0	2,6	0,1	—

Образование карбидной оболочки по поверхности рудных частичек свидетельствует о наличии развитых диффузионных процессов. Образующаяся оболочка по составу соответствует углеродистому феррохрому (рис. 3.3, б; точка 1). На поверхности рудных частиц обнаруживается практически мало измененная нанесенная шлаковая оболочка (рис. 3.3, б; точка 4). Как и при нанесении оболочки из

дунита выявляются мало отличающиеся друг от друга оксидные буферные зоны из оксидов алюминия, кремния и магния (рис. 3.2, б; точка 5 и рис. 3.3, б; точка 3). Зона, заключенная между карбидной оболочкой и зерном шпинелида, представлена четко выраженными двумя фазами: светлая фаза обогащена алюминием и кремнием, более темная фаза обогащена магнием с фиксированным содержанием в нем алюминия (рис. 3.3, б; точки 5 и 6). В глубине зерна в отраженном свете видны множества металлических включений, состоящих из безуглеродистого феррохрома (рис. 3.3, б).

3.2.3. Влияние оболочки из кварцита

Несколько иные результаты получились в экспериментах с оболочками из кремнезема. Скорость процессов восстановления металлов при одних и тех же параметрах экспериментов (1400°C, три часа изотермической выдержки) оказалась существенно выше, чем при нанесении оболочек из дунита или шлака (см. рис. 3.4).

Рудная часть практически полностью металлизировалась, остались лишь отдельные рудные зерна (рис. 3.4, е; точка 12). Вблизи поверхности рудных частичек обнаруживается множество выделений, состоящих из карбидов металлов, а вместо зерна феррихромпикотита образуется алюмосиликатная фаза, обогащенная оксидами кремния (рис. 3.4, г; точка 5). Следует отметить, что восстановительные процессы охватили практически весь объем зерна феррихромпикотита.

3.2.4. Влияние оболочки из смеси шлака с кварцитом

Использование смешанных флюсов (смеси шлака с кварцитом) привели к аналогичным процессам восстановления металлов, что и при добавках только кремнезема. В первую очередь обнаруживаются в некоторых зернах выделения сплошных карбидных фаз на поверхности рудных частичек, а в объеме малоизмененного феррихромпикотита множества металлических частиц безуглеродистого феррохрома (см. рис. 3.5). Углеродистый феррохром, образующийся на поверхности рудных частиц, представлен четко выраженными двумя фазами – карбидами

хрома с переменным содержанием железа $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ (рис. 3.5, в; точки 6 и 7) и силицидами железа FeSi_2 с некоторым содержанием в них хрома (рис. 3.5, в; т. 8).

Прилегающая к металлической карбидной оболочке буферная зона очистилась от хрома и железа и представляет собой алюмомагниевою шпинель (рис. 3.5, б; точка 2). Следует обратить внимание, что карбидная фаза никогда не контактирует со шпинельной фазой, они всегда разделены силикатной фазой.

3.2.5. Влияние оболочки из смеси дунита с кварцитом

Нанесение оболочки из смеси дунита с кварцитом не привело к существенным отличиям образующихся фаз – карбидных, силикатных и шпинельных, хотя имеются количественные изменения по сравнению с предыдущими экспериментами при нанесении оболочек кварцита, а также смеси шлака с кварцитом.

Практически на всех зернах карбидные оболочки обнаруживаются в виде прерывистых выделений. Металл выделяется в двух разновидностях – безуглеродистый феррохром в объеме зерен и углеродистый феррохром на поверхности рудных частиц (рис. 3.6, а и б). В некоторых зернах обнаруживаются прорастания карбидов сквозь шпинельную фазу, но всегда между ними по всей поверхности существует прослойка новообразованной силикатной фазы (рис. 3.6, г). В общем случае карбидная фаза всегда отделена буферной зоной от рудного зерна. Исходные рудные зерна существенно уменьшились в размерах, а в их остатках прослеживаются глубокие изменения. Образованная буферная зона, как и во всех предыдущих случаях, представлена алюмосиликатной фазой (рис. 3.6, а; точка 1) и форстеритом $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (рис. 3.6, е; точка 15). В зоне, примыкающей к рудному зерну, обнаруживается шпинель MgAl_2O_4 с некоторым содержанием в ней хрома (рис. 3.6, е; точка 14). В рудном зерне феррихромпикотита помимо восстановленных металлических частиц безуглеродистого феррохрома в оксидной фазе по сравнению с исходным состоянием содержится меньше хрома.

В целом практически для всех случаях нанесения силикатсодержащих материалов на поверхность рудных зерен отсутствуют сплошные (замкнутые) оболочки карбидных фаз, которые приводит к увеличению восстановительных процессов.

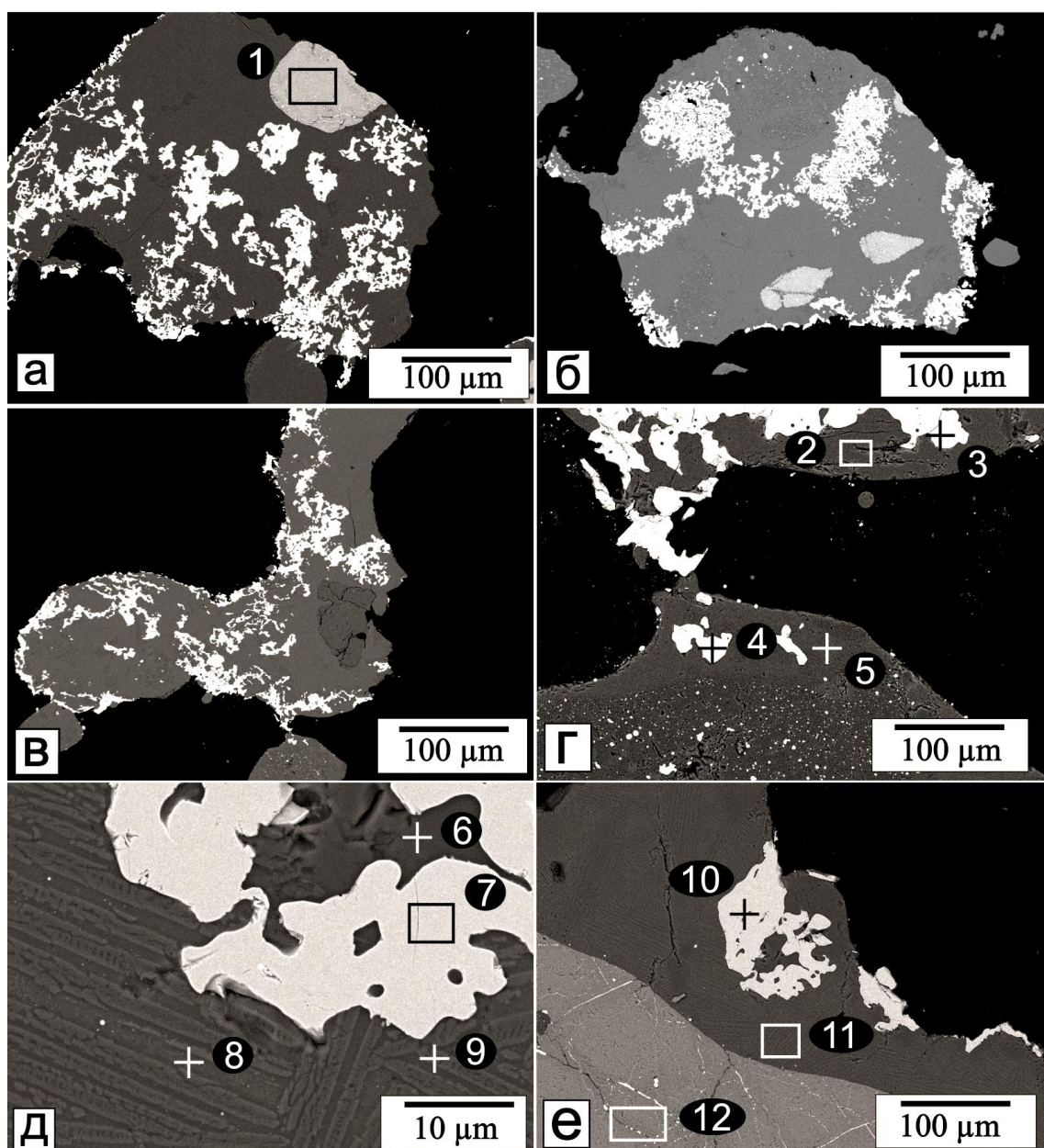


Рис. 3.4. Результаты экспериментов хромовой руды с оболочкой кварцитов:

Точка	Содержание элементов, ат. %						
	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
1	—	61,7	8,7	3,2	0,3	20,1	6,0
2	—	66,5	4,5	4,1	24,9	—	—
3	23	—	—	—	—	62,3	15,1
4	21	—	—	—	—	62,6	16,8
5	—	66,9	4,8	1,8	26,6	—	—
6	—	71,3	2,4	3,0	22,8	0,4	0,1
7	23	—	—	—	—	57,4	19,8
8	—	69,7	1,9	5,2	20,2	2,8	0,1
9	—	71,3	2,4	3,0	22,8	0,4	0,1
10	20	—	—	—	—	60,9	19,6
11	—	65,3	7,5	3,7	20,5	2,9	0,1
12	—	63,7	8,0	3,7	—	20,4	4,2

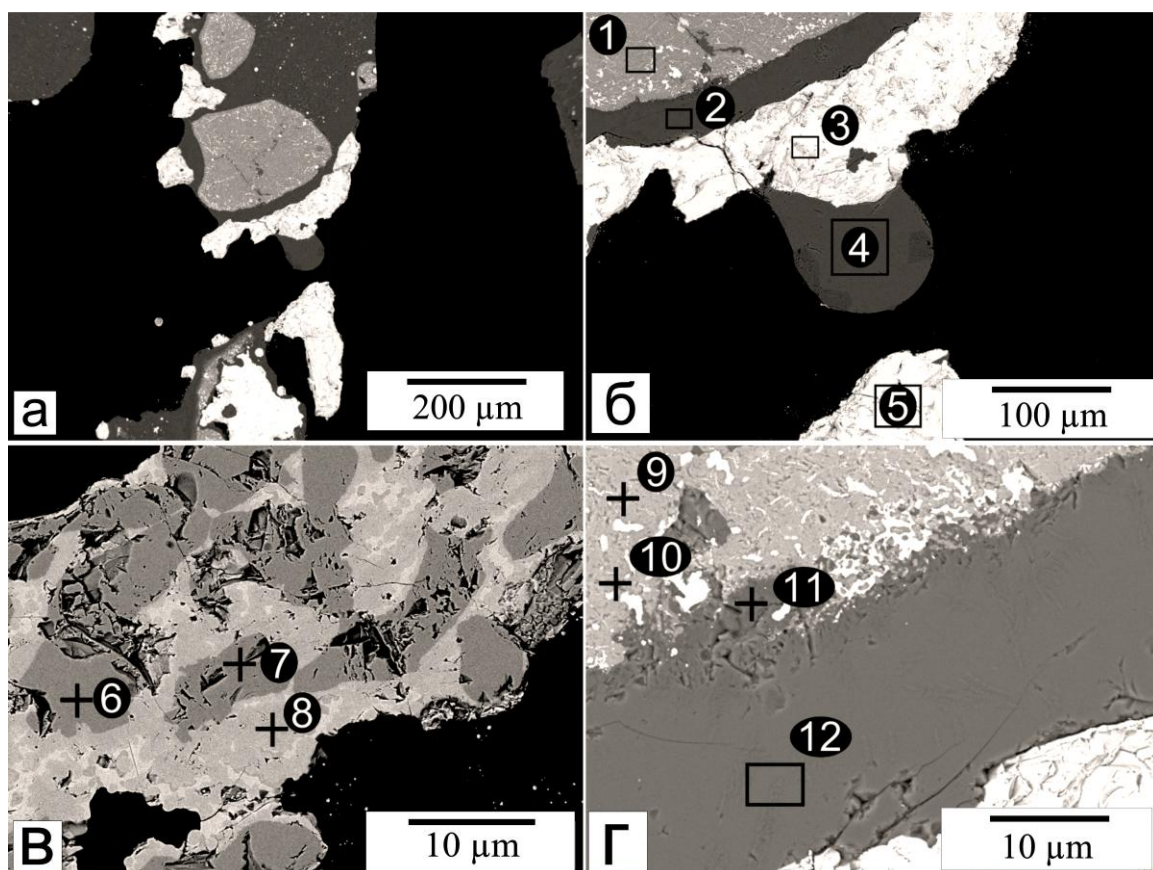


Рис. 3.5. Результаты экспериментов хромовой руды с оболочкой шлака с кварцитом:

Точка	Содержание элементов, ат. %						
	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
1	–	63,2	9,7	3,9	0,1	19,7	3,4
2	–	63,6	10,9	9,4	16,1	–	–
3	37	–	–	–	–	43,3	19,6
4	–	51,2	13,3	12,7	22,7	–	–
5	39	–	–	–	–	37,6	23,3
6	35	–	–	–	–	62,0	2,7
7	22	–	–	–	–	60,3	17,9
8	–	–	–	–	28,8	9,6	65,6
9	–	65	11,0	3,0	–	20,8	0,2
10	–	–	–	–	–	43,1	48,4
11	–	63	20,9	2,6	12,9	0,3	–
12	–	64	12,6	5,7	17,7	0,1	–

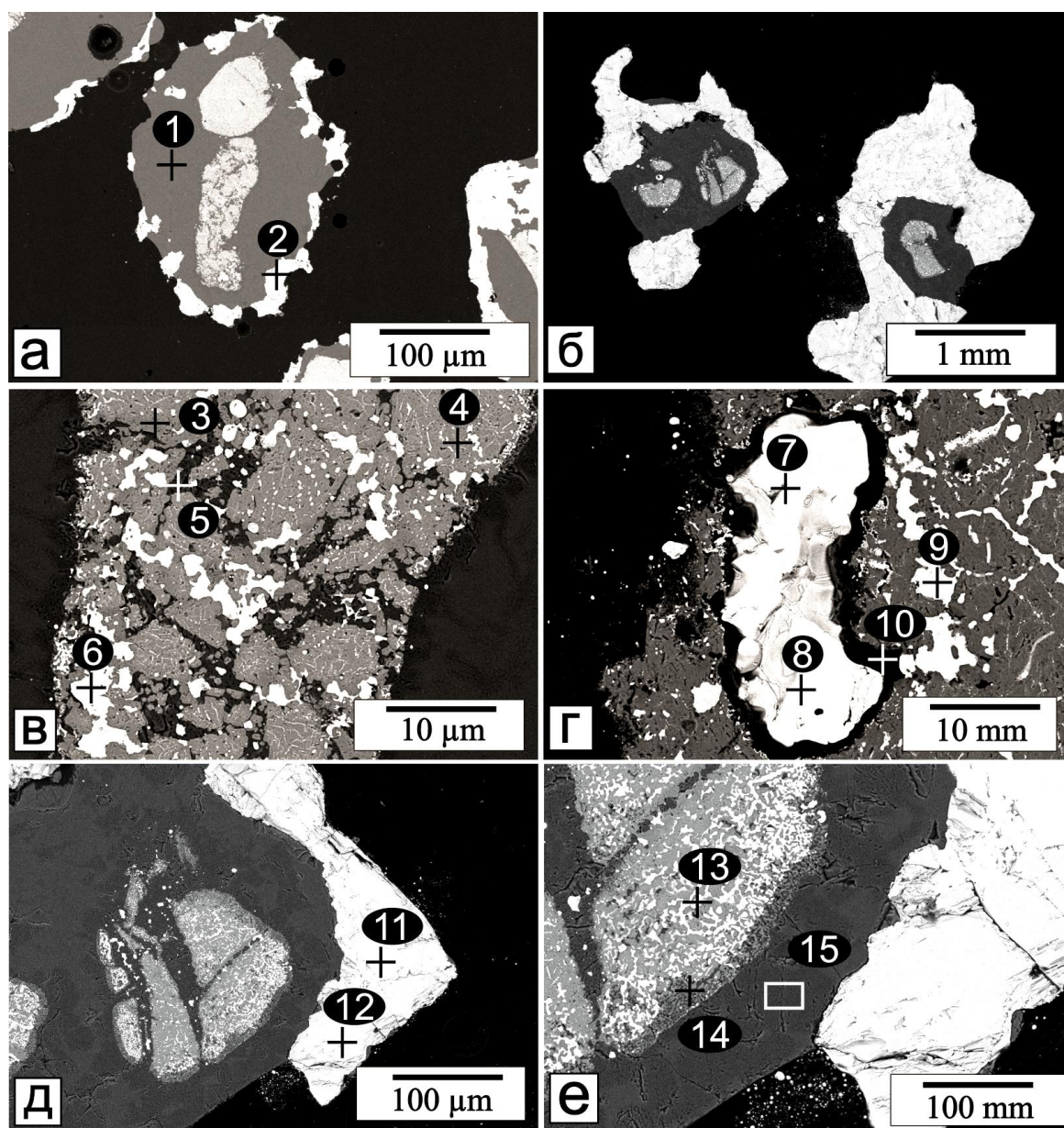


Рис. 3.6. Результаты экспериментов хромовой руды с оболочкой дунит с кварцитом:

Точка	Содержание элементов, ат. %									
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Cr	Fe	Ni
1	—	62,0	14,0	4,7	18,7	0,2	0,3	0,1	—	—
2	31	—	—	—	—	—	—	48,5	20,7	—
3	—	62,9	11,8	6,1	0,1	—	—	18,9	0,2	—
4	—	63,4	10,0	3,6	0,2	—	0,1	22,0	0,6	—
5	—	63,5	22,2	0,2	11,5	—	0,2	2,2	0,2	—
6	—	—	—	—	—	—	—	57,5	42,5	—
7	—	—	—	—	24,04	0,07	—	11,91	62,31	1,27
8	39,83	—	—	—	—	—	—	48,76	11,42	—
9	—	—	—	—	1,65	—	—	47,81	49,72	0,72
10	—	65,95	12,91	4,47	15,75	0,05	—	,0,67	0,19	0,01
11	—	—	—	—	—	—	—	9,1	90,9	—
12	32	—	—	—	—	—	—	65,6	2,8	—
13	—	—	—	—	—	—	—	59,7	40,3	—
14	—	57,7	29,6	5,0	—	—	—	7,6	0,1	—
15	—	61,3	25,8	0,1	12,7	—	—	—	—	—

3.3. Анализ результатов

Образование в объеме зерен феррихромпикотита безуглеродистого феррохрома свидетельствует об опережающей роли восстановления железа и хрома, а образование карбидов и формирование карбидной оболочки является вторичным процессом. Это не согласуется со схемой восстановления, описываемой авторами [39,109].

Согласно этой схеме, взаимодействие руды с твердым углеродом протекает в нескольких этапах, начиная с образования высшего карбида хрома и заканчивая образованием металлического хрома. По этой схеме сначала из хромита происходит выделение металлического железа с образованием оксида хрома. Дальнейшее восстановление протекает уже в оксиде хрома с образованием сначала высшего карбида Cr_3C_2 при температурах $900\ldots 1100^\circ\text{C}$. Вторую реакцию восстановления до карбида Cr_7C_3 описывают при температуре $\sim 1300^\circ\text{C}$, потом при температуре $\sim 1600^\circ\text{C}$ описывают образование низшего карбида Cr_{23}C_6 , и наконец, хром восстанавливается до чистого металлического хрома при температуре $\sim 1700^\circ\text{C}$. Таким образом, первичным продуктом восстановления является не металл, а карбиды. Исходя из этого, появился и широко используется термин «восстановление до карбидов»

В наших экспериментах такие реакции «восстановления до карбидов» не наблюдаются. Это подтверждается, прежде всего, тем, что при восстановлении всегда выделяется множество металлических частиц в объеме хромовых руд, т.е. на значительном расстоянии от поверхности контакта оксида с твердым углеродом. При этом металл и восстановитель отделены друг от друга силикатными фазами.

Во-вторых, при термодинамическом анализе реакций восстановления допускается, на наш взгляд, ошибка, когда рассматривается восстановление хрома из оксида Cr_2O_3 [39,109]. Природные хромсодержащие оксиды по кристаллохимической структуре являются шпинелью, в тетра- и октаэдрических пустотах анионной подрешетки которой располагаются катионы железа и хрома, а также магния, алюминия и некоторых других примесей. Таким образом, восстановление хрома и железа осуществляется не из чистых, а комплексных оксидов.

Структура карбидных фаз, образующихся в процессе твердофазного карботермического восстановления хрома и железа на поверхности искусственно нанесенных на зерна шпинели слоев силикатных фаз, аналогична структуре углеродистого феррохрома, формирующейся при затвердевании расплава. При этом наряду с комплексными карбидами $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ и $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$ и разном соотношении в них концентраций хрома и железа, а также силикокарбидами обнаруживается соединение Fe_2Si (α -фаза). Поскольку карбидная оболочка формировалась, безусловно, в твердом виде, то наличие в ней зерен с ярко выраженным разным соотношением железа и хрома подтверждает ранее отмеченный [112] периодический характер реакций восстановления этих металлов: более быстрое восстановление железа по мере снижения его концентрации сменяется более быстрым восстановлением хрома и наоборот.

Поскольку в описываемой серии экспериментов между восстановителем и хромшпинелидом находилась прослойка искусственно нанесенной силикатной фазы, то твердофазное восстановление металлов могло осуществляться только по электрохимическому механизму. В то же время образование карбидов на поверхности силикатной фазы невозможно без поступления на эту поверхность катионов хрома и железа. Отсутствие в силикатной фазе металлических частиц и уменьшение размеров зерен хромита в процессе восстановления свидетельствует о том, что хром и железо восстанавливаются в зерне хромита с образованием металлических частиц, которые растворяются в силикатной фазе и диффундируют на поверхность, где в результате взаимодействия с углеродом образуют карбиды. При образовании карбидов валентные электроны металлов связываются ковалентной связью с углеродом, то есть образование карбидов с этой точки зрения является окислительным процессом. Таким образом, углерод в этом случае является как восстановителем, так и окислителем хрома и железа.

Углерод как восстановитель взаимодействует с кислородом на поверхности силикатной оболочки. В результате элементарного акта извлечения кислорода из кристаллической решетки образуется анионная вакансия и два свободных электрона по реакции $\text{C} + (\text{O}^{2-}) = \{\text{CO}\} + (\text{Va}) + (2\text{e})$. Вследствие теплового движения

часть вакансий, каждая вместе с двумя электронами, рассеиваются в объеме оксидов. В местах стока в объеме хромшпинелида вакансии взаимодействуют с катионами восстанавливаемых металлов, например хрома, по реакции $(Cr^{3+}) + (Va) + 3e = Cr$, восстанавливая их до металлического состояния.

После образования металлического безуглеродистого феррохрома на поверхности контакта рудного зерна с силикатной фазой протекает вторичный процесс растворения металла в силикатной фазе, диффузия катионов через силикатную фазу к поверхности ее контакта с углеродом, где в результате взаимодействия непосредственно с углеродом или высшим карбидом образуется низший карбид. Низший карбид в контакте с твердым углеродом превращается в высший.

Растворенные в силикатной фазе катионы хрома извлекаются углеродом, например по реакции $3C + 7(Cr^{3+}) = Cr_3C_7 + 7(Vk) + 7(3h^+)$ с образованием катионных вакансий и 3-х электронных дырок. Электронные дырки физически можно представить как катион хрома с недостающими электронами, то есть как катион Cr^{6+} . Таким образом, извлечение катионов из силикатной фазы связано с более глубоким окислением растворенных в оксиде катионов. Однако высокая степень ионизации хрома (высокая степень окисления) требует больших энергетических затрат. Для этого углерод является недостаточно сильным окислителем. Поэтому после образования на поверхности шпинелида карбидного слоя за счет непосредственного контакта углерода с металлическими частицами, выходящими на поверхность, как это имеет место при восстановлении в богатых рудах, процесс извлечения катионов из силикатной прослойки (буферной зоны) останавливается.

При наличии силикатной оболочки непосредственного контакта углерода с металлом нет, но карбиды образуются весьма интенсивно. Следовательно, процесс извлечения катионов хрома в этом случае осуществляется легче, чем без искусственных силикатных оболочек, причем образование карбидов через искусственно созданную силикатную прослойку ускорило и процесс выделения металла внутри шпинелида.

Таким образом, наличие искусственно нанесенных на поверхность хромшпинелида силикатных оболочек не только не воспрепятствовало протеканию восстановительных процессов, но и заметно ускорило их.

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. 3.6 и рис. 3.7, 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 в виде проростков в зернах вблизи поверхности.

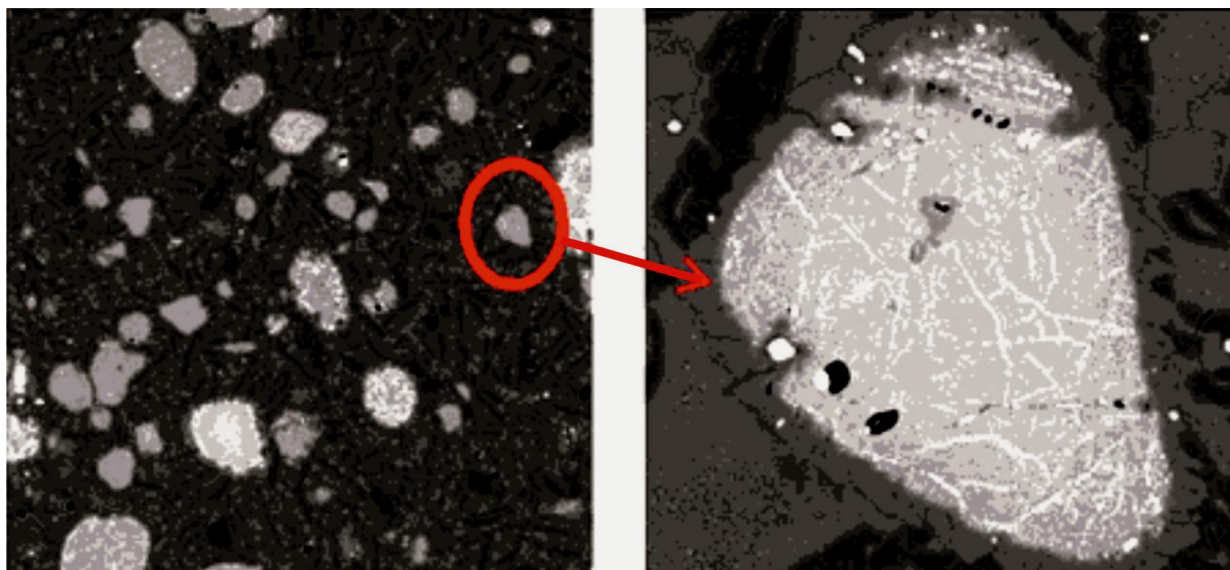


Рис. 3.7. Остатки рудных зерен с выделившимся безуглеродистым сплавом Fe-Cr внутри зерна и карбидами на поверхности в шлаке промышленного производства углеродистого феррохрома [115].

3.4. Заключение по главе 3

- Впервые экспериментально установлено положительное влияние на процесс восстановления искусственно нанесенных на поверхность зерен хромшпинелидов силикатных материалов – кварцевого стекла, кварцита, дунита или шлака производства углеродистого феррохрома;

- наличие изолирующих силикатных прослоек между восстановителем и хромшпинелидом не только ускорило распространение восстановительного процесса в объеме шпинелида, но и способствовало формированию относительно крупных выделений углеродистого феррохрома на внешней поверхности прослоек;

- установлено, что структура углеродистого феррохрома, образующегося на внешней поверхности силикатных прослоек, состоит из карбидов $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, Sc_3C_2 и безуглеродистого феррохрома $\alpha\text{-FeCr}$;

- полученные в лабораторных условиях результаты подтверждаются при сравнении их с результатами исследования остатков не конца прореагировавших рудных зерен в шлаках промышленного производства углеродистого феррохрома.

ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМ СОВМЕСТНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА

Мы экспериментально исследовали процесс карботермического восстановления металлов из природных руд разного генезиса – бедных редковкрапленных, богатых хромовых руд, а также одиночных кристаллов хромшпинелида, вкрапленных в силикатную фазу нерудной горной породы (дунита) [109,114,116].

Набор исследованных материалов и привлечение современного материаловедческого оборудования позволили не только подтвердить некоторые важные результаты ранее выполненных исследований [72,73,117], но и выявить ранее неизвестные детали механизма восстановления металлов из комплексных оксидов, таких как хромшпинелиды кемпирсайских месторождений.

4.1. Электрохимическая природа процесса восстановления

Результаты экспериментальных исследований совместного восстановления железа и хрома в хромшпинелидах подтверждают развиваемые авторами [75,77] положения твердофазного селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов по электрохимическому механизму. В основе этих теоретических построений лежат два очевидных, но еще недостаточно учитываемых в существующих теориях восстановления принципиальных положения:

1) при твердофазном восстановлении восстановитель (в том числе твердый углерод) взаимодействует не с молекулой оксида, а с ионными кристаллами, образованными не молекулами и атомами, а катионами и анионами;

2) в любой системе соблюдается равенство элементарных частиц – носителей зарядов, то есть в системе в целом и в любой ее части число электронов равно числу протонов.

Учитывая сложное строение кристаллической решетки хромшпинелида в хромовых рудах, следует признать, что распространенная запись реакций восстановления атома или молекулы оксида $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}$ 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. 4.1, а). В результате теплового движения анионов вакансии рассеиваются в решетке оксида.

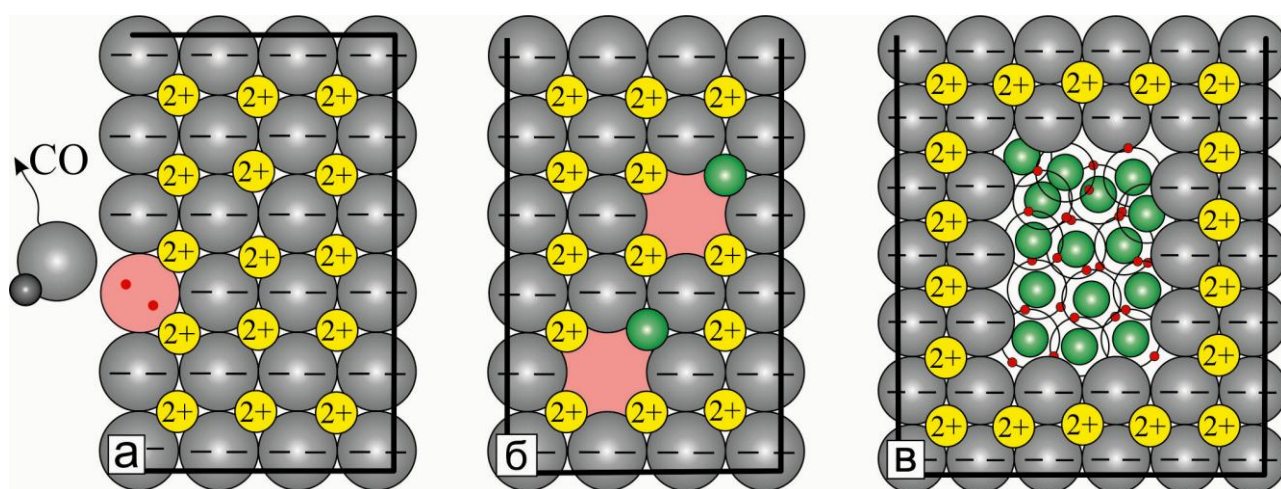


Рис. 4.1. Последовательность (а–в) образования анионных вакансий и Металлической фазы в оксиде при восстановлении

В соответствии со вторым отмеченным выше принципом 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. 4.1, б).

Обобществленные несколькими катионами электроны характеризуют металлический тип химической связи. Следовательно, «лишние» электроны даже одиночной анионной вакансии уже являются носителями металлических свойств, то есть могут рассматриваться как зародыш металлической фазы, а окружающие вакансию катионы обладают одновременно признаками и ионной и металлической связи. И так как «лишние» электроны не могут быть локализованы анионами без поступления дополнительных атомов окислителя, то в восстановительных условиях это исключает возможность исчезновения (растворения) металлического зародыша даже в виде одной заряженной анионной вакансии. Из этого следует заключить, что в восстановительных условиях у металлического зародыша нет критического размера и, следовательно, для выделения металлической фазы нет необходимости пересыщения оксида атомами металла и, более того, отсутствует необходимость образования даже атомов. Преобразование ионной связи в металлическую связь происходит постепенно по мере накопления «лишних» электронов и слияния анионных вакансий (рис. 4.1, в).

Как уже отмечалось, движение вакансий сопровождается перемещением электронов от одного катиона к другому, что тождественно перемещению катионов пониженного заряда или даже атомов, однако без перемещения самих катионов и атомов. Но это возможно лишь при условии, что все катионы обладают одинаковой энергией взаимодействия с электронами. Если же на пути движения вакансии встречается катион с более сильным взаимодействием, то между ним и электронами вакансии возникает более сильная связь, и вакансия увлекает («буксирует» [97]) за собой такой катион. Движение вакансии в этом случае замедляется, ее могут догонять другие вакансии, которые также могут буксировать аналогичные катионы, а при слиянии вакансий может образоваться металлическая фаза, образованная рассеянными в оксиде катионами с относительно высоким сродством к электрону. Происходит селективное восстановление катионов в соответствии с величиной их энергии связи (потенциалом ионизации) с электронами (рис. 4.2).

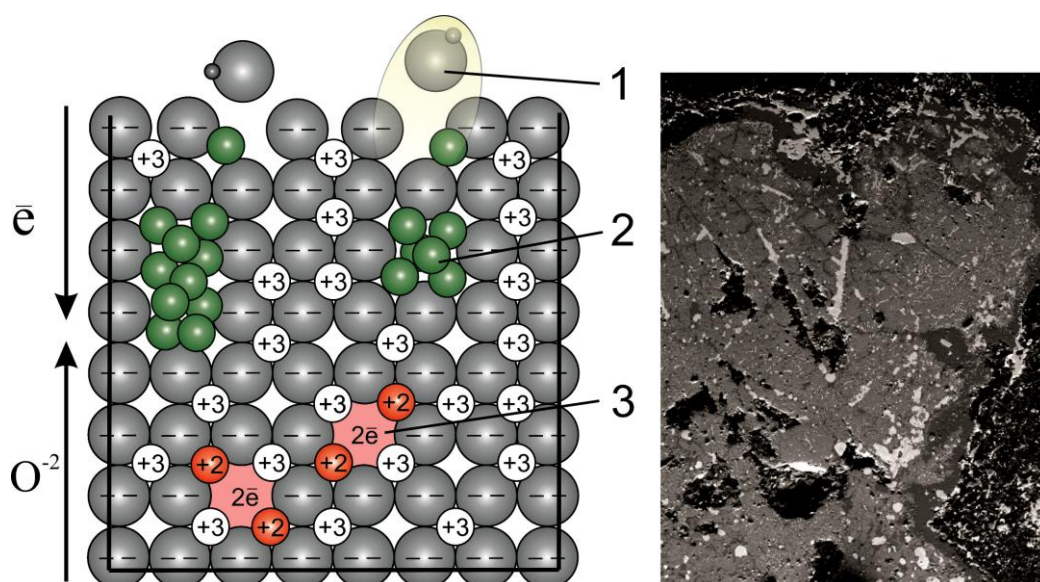
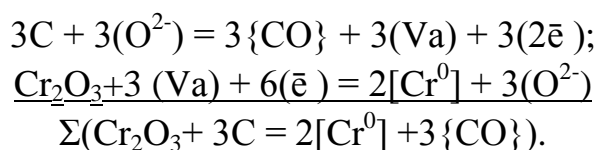


Рис. 4.2. Схема выделения металлической фазы в процессе карботермического восстановления металлов из решетки хромшпинелида
1 – монооксид углерода; 2 – металл (α -FeCr); 3 – анионная вакансия.

Таким образом, появление металла можно описать совокупностью последовательно протекающих реакций:



Важными следствиями из изложенных рассуждений, имеющих существенное значение для понимания процесса восстановления, являются:

1) восстановление заключается в присоединении «лишних» электронов, образовавшихся при окислении восстановителя, к катионам металла с образованием металлической связи;

2) возможность пространственного разделения места, в котором протекает химическая реакция взаимодействия восстановителя с кислородом оксида, и места выделения металлической фазы;

3) отсутствие необходимости доставки восстановителя или восстановленных на поверхности оксида металлических атомов к месту выделения металлической фазы, а также отвода от места выделения металлической фазы второго продукта химической реакции – молекул монооксида углерода.

4) высокая скорость распространения восстановительного процесса в объеме оксида определяется движением электронов и встречным сдвиговым

перемещением анионов без переноса на значительные расстояния вещества – молекул, атомов или ионов;

5) преобразование ионной химической связи оксида в металлическую связь происходит в объеме исходного оксида, минуя этапы последовательного превращения высших оксидов в низшие и даже этап образования самих атомов металла;

6) устойчивость в восстановительных условиях металлических зародышей любого размера, то есть отсутствие критических размеров зародыша и, следовательно, энергетических затруднений образования металлической фазы;

7) селективное восстановление катионов в кристаллической решетке сложных оксидов, образованных твердыми растворами или смесями разных оксидов;

8) концентрирование в металлической фазе катионов, обладающих более высокой энергией связи с электронами.

4.2. Окислительная суть процесса образования карбидов

По аналогии с рассмотренными актами восстановления окисление металла и образование на его поверхности оксидного слоя можно представить как внедрение атома кислорода в решетку металла или, что равносильно, как извлечение катиона из решетки металла с образованием оксида на поверхности.

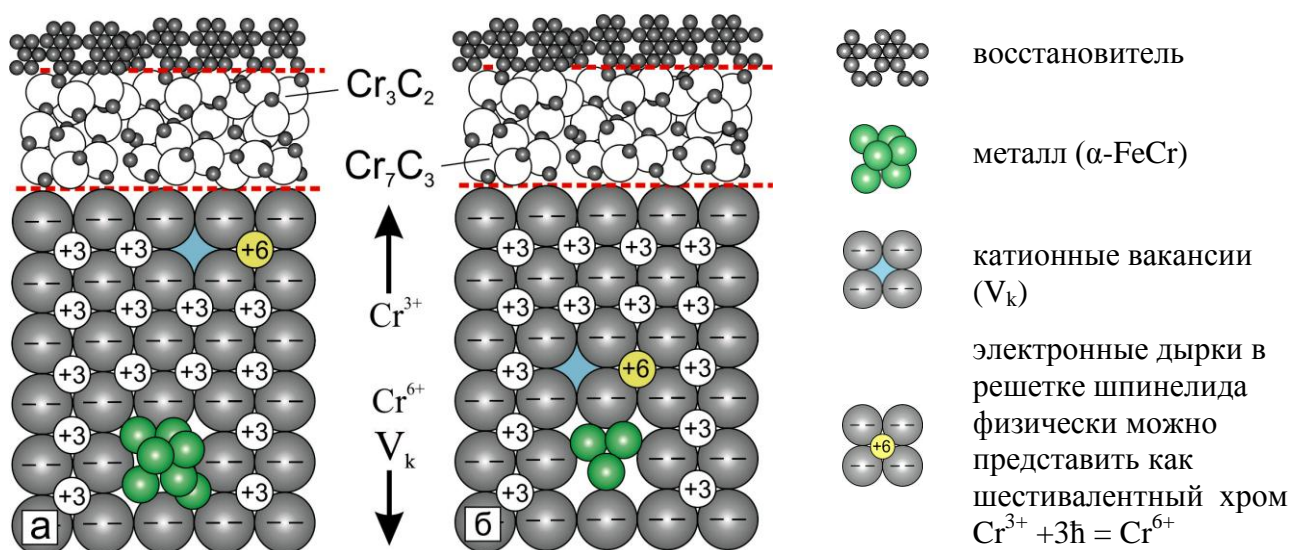
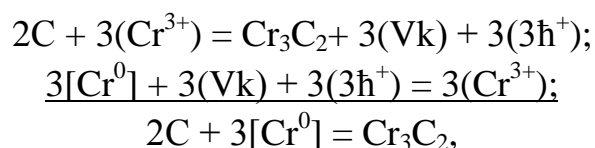


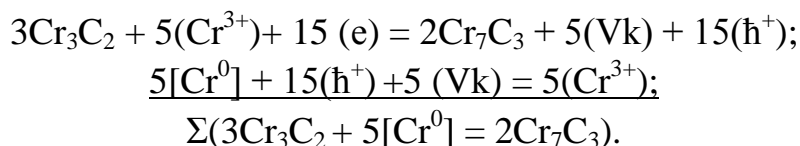
Рис.4.3. Схема выделения карбидной фазы (а) и растворения металлической фазы (б) в процессе карботермического восстановления металлов в решетки хромшпинелида

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 $2C + 3(Cr^{3+}) + 3(3\bar{e}) = Cr_3C_2 + 3(Vk) + 3(3h^+)$, образуется карбид хрома, а в объеме оксида возникают катионные вакансии (Vk) и электронные дырки (h^+). 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 ($Vk + 3h^+$), которые физически можно представить как комплексы ($Vk + Cr^{6+}$), рассеиваются в объеме оксида (рис. 4.3, а). 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 реакции $[Cr^0] + (Vk) + (3h^+) = (Cr^{3+})$. Суммируя реакции образования и заполнения катионных вакансий и электронных дырок, получаем:



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 (рис.4.3, б):



Окислительный характер реакции образования карбидов подтверждается растворением ранее выделившегося металла в оксиде и дырочной проводимостью оксидной фазы [118]. Обычно под окислением понимают полный переход электронов от металлического атома к неметаллическому, чаще всего атому кислорода, то есть превращение металлической химической связи в ионную.

Карбиды же считают ковалентными соединениями, поскольку в них преобладает ковалентная связь [119]. 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%. (рис. 4.4).

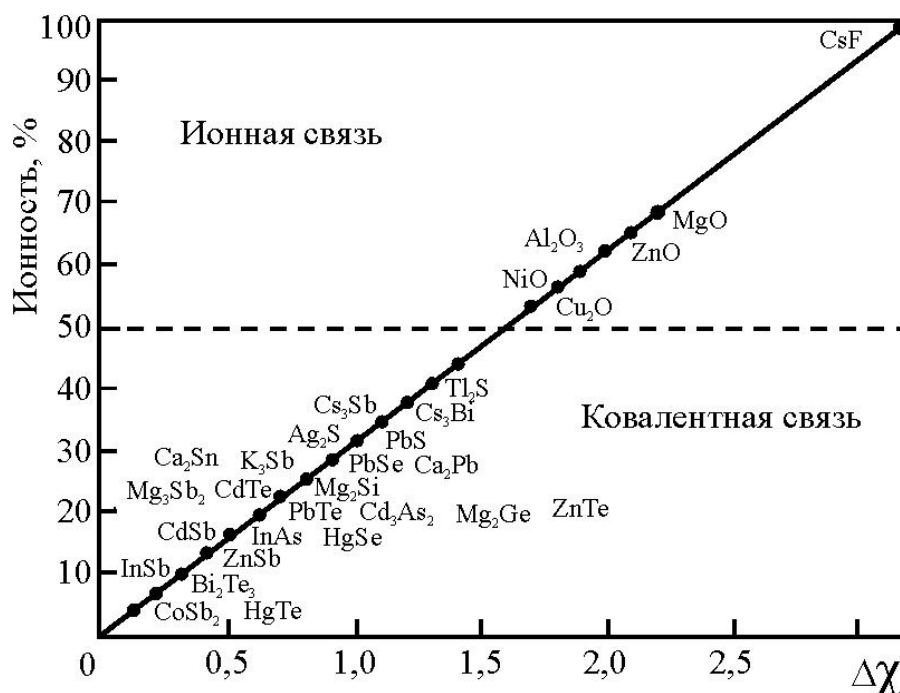


Рис.4.4. Степень ионности соединений в зависимости от электроотрицательности реагентов [97]

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 сво-

бодной поверхности зерен шпинелида образуется сплошной слой карбидов, а из остаточных оксидов шпинелида после окисления атомов металла между карбидами и шпинелидом формируется шлаковая фаза (рис. 4.5). Образование сплошного слоя карбидов останавливает процесс восстановления, так как связанный в карбиды углерод не может извлекать из шпинелида анионы кислорода.

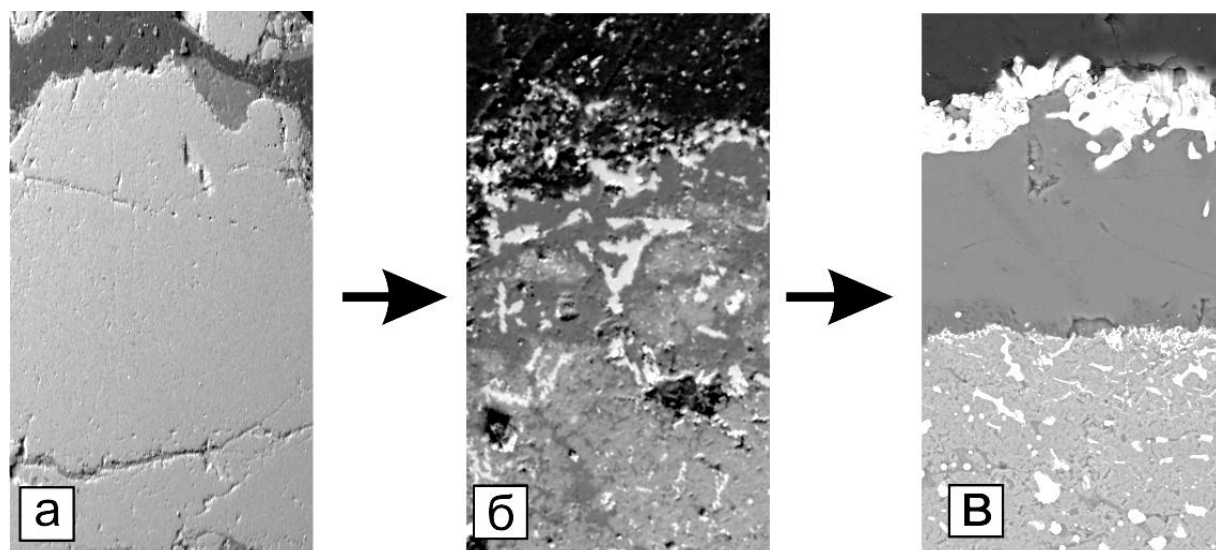


Рис. 4.5. Последовательность растворения металлической фазы в процессе карботермического восстановления металлов из решетки хромшпинелида: исходная руда (а), образование металла в объеме оксида (б) и карбидной оболочки на поверхности оксида (в)

Таким образом, восстановление металла и образование карбидов при наличии оксидной прослойки между реагентами осуществляются по принципу работы 2-х концентрационных (по кислороду и по хрому) короткозамкнутых электрохимических элементов с одним общим электролитом – силикатной (шлаковой) фазой (рис. 4.6).

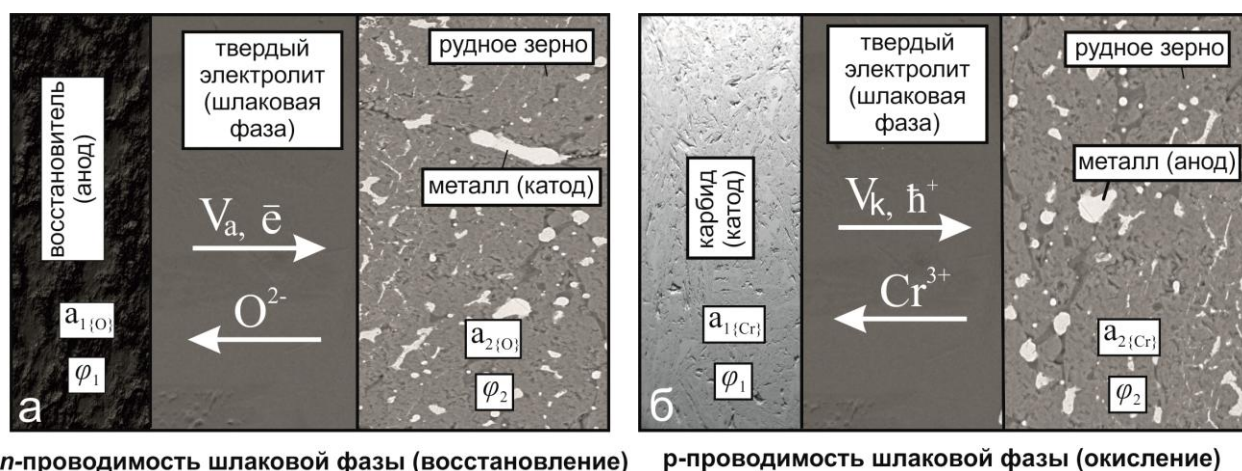


Рис. 4.6. Схема работы двух 2-х концентрационных короткозамкнутых электрохимических элементов при восстановлении (а) и образования карбидов (б)

Если бы электролит обладал только ионной проводимостью, то между фазами устанавливалось бы равновесие, при котором разность активностей a_1 и a_2 уравнивалась бы разностью 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 понижением 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 вкрапленных 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 карбидообразования при наличии на поверхности хромитов силикатной (шлаковой) оболочки является возможность одновременной параллельной работы обеих электрохимических ячеек. Сравнение концентрационных ячеек в процессе восстановления и окисления 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 СО 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 [120,121].

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°C за время 3 часа происходило практически полное восстановление железа и хрома (см. рис. 3.4) 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. 2.13). 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 двух-зарядных катионов до трехзарядных, что характеризуется работой отрыва электронов или потенциалом ионизации [122], 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 [96].

Обращает на себя внимание структура карбидных фаз на поверхности силикатной оболочки. Она является характерной структурой углеродистого феррохрома. При этом наряду с комплексными карбидами $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ и силикокарбидами выявляется присутствие низшего карбида хрома $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$. Поскольку карбидная фаза формировалась, безусловно, в твердом виде, то наличие зерен с ярко выраженным разным соотношением железа и хрома подтверждает ранее отмеченный [112] 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 $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, по-видимому, связано с его более высокой термодинамической прочностью по сравнению с карбидами Cr_3C_2 и $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, 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.

4.3. Роль флюсующей добавки кварцита при производстве углеродистого феррохрома

Хромовая руда кемпирсайского месторождения характеризуется относительно высокой температурой плавления ($\sim 2200^\circ\text{C}$), поэтому в технологической практике для увеличения скорости процессов шлакообразования с учетом получения оптимальных свойства шлака вводят кремнийсодержащие материалы – кварцит, шлаки ферросиликохрома [5]. В работе [29] экспериментально показано, что при добавке кремнезема в количестве $\sim 13\%$ от массы руды температура плавления шлака снизилось до 1750°C . Согласно диаграмме состояния $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ образованная шлаковая фаза соответствовала форстериту $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

В связи с истощением природных ресурсов, в частности кусковых хромовых руд, находят все более широкое применение методы утилизации мелочи хромовых руд путем их окускования с получением окатышей или брикетов. В состав окатышей и брикетов вводят флюсы, восстановители, связующие, делая шихту однородной [28]. Исследованиями выявлено влияние добавок кремнезема и извес-

ти на степень металлизации хрома и железа индийских хромовых руд. При добавках извести ~5% от массы руды степень металлизации хрома и железа достигает от 75% и 80% при температуре 1500°C. В то же время при добавках кремнезема ~15%, с добавками 1,5% бентонита от массы руды достигается металлизация 78% Cr и 82% Fe.

Следует заметить, что во всех подобных случаях окускование хромовых руд с добавками кремнийсодержащих связующих материалов, как и в наших экспериментах, сопровождается пространственным разделением восстанавливаемых металлов, находящихся в объеме зерна шпинелида, от контакта с углеродом. Во всех случаях восстановительные процессы протекают со скоростями несопоставимо более высокими, чем без добавок кремнезема, когда восстановление металлов сопровождается блокировкой процесса [113].

4.4. Жидкофазное извлечение феррохрома из продуктов твердофазной металлизации

Ранее на кафедре пирометаллургических процессов ЮУрГУ опробованы различные способы механического разделения продуктов селективного восстановления металлов в различных материалах – сидеритовой и титаномагнетитовой рудах, титаномагнетитовых концентратах, шламах медеплавильного и никелевого производств. Ни один из многих опробованных способов механического разделения в магнитных полях и разных средах не позволил разделить металлическую и оксидную фазы в продуктах восстановления. Удовлетворительные результаты разделения были получены лишь в результате разделительной плавки [78,80,123]. Поэтому для разделения и продуктов восстановления в хромовых рудах было решено опробовать их расплавление.

Эксперименты по жидкофазному разделению 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.

Состав офлюсованного материала приведен в табл. 4.1. 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°C 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.

Таблица 4.1.

Состав исходных материалов и параметры экспериментов

Образец	Параметры экспериментов		Хромовая руда		Кварцит		Жидкое стекло + вода
	температура, °C	время, мин	масса, г	размер, мм	масса, г	размер, мм	масса, г
1	1400	60	30	1–2	3	0–0,063	~ 2,0
2	1400	120	30	1–2	3	0–0,063	~ 2,0
3	1400	180	30	1–2	3	0–0,063	~ 2,0

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°C с выдержкой 4 мин. В результате этих экспериментов получено хорошее разделение продуктов на металл и шлак (рис. 4.7).

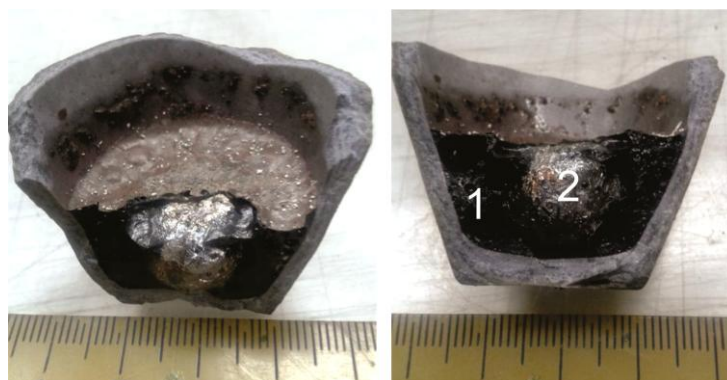


Рис. 4.7. Шлак (1) и металл (2) после плавления продуктов твердофазного восстановления

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.

Материальный баланс двухстадийной выплавки углеродистого феррохрома представлен в приложении 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 извлечения хрома при этом составляет всего 74%. Степень извлечения 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 извлечения железа достигает 96%, а извлечение хрома составило 95% (рис. 4.8).

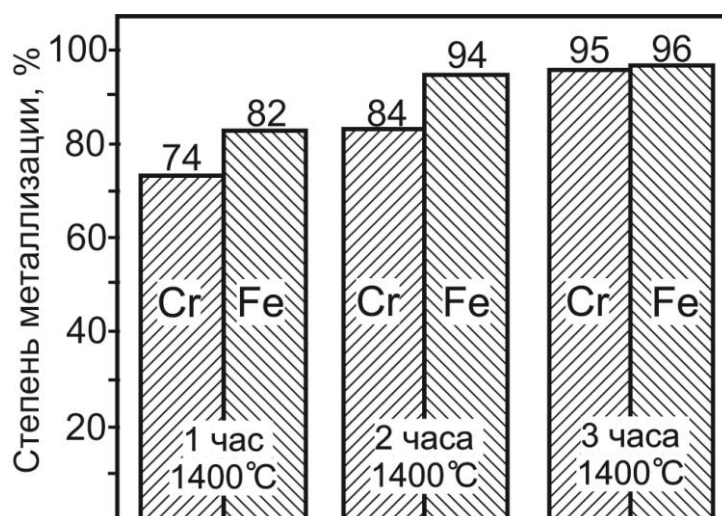


Рис. 4.8. Степень извлечения металлов двухстадийным процессом при разной продолжительности восстановительного обжига

Структура металла, полученного в результате разделения продуктов восстановления, соответствует структуре углеродистого феррохрома. 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 (рис. 4.9). В общем случае в промышленном ферросиликохроме выявлена [5] зависимость содержания углерода в сплаве от содержания кремния $[\%C] = f[\%Si]$. Содержание углерода в ферросиликохроме определяется концентрацией кремния, непрерывно уменьшается по мере увеличения углерода. С увеличением содержания кремния в системе Cr–Fe–Si–C от 0,6 до 5–7% количество карбида $(Cr,Fe)_3C_2$ уменьшается до полного исчезновения с образованием карбосилицида $(Cr,Fe)_{14}Si_4C_3$. При 6–11% кремния карбосилицид сосуществует с карбидом $(Cr,Fe)_3C_2$, а при 16–20% кремния – с комплексным силикокарбидом $(Cr,Fe)_5Si_3C_{0,6}$, в котором содержится ~2% C. При > 25% кремния этот силикокарбид находится в равновесии с силицидами хрома с железом $(Cr,Fe)Si$ [5].

В нашем случае углеродистый феррохром состоит из двух четко выраженных фаз (рис. 4.9; точки 6 и 7). 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.

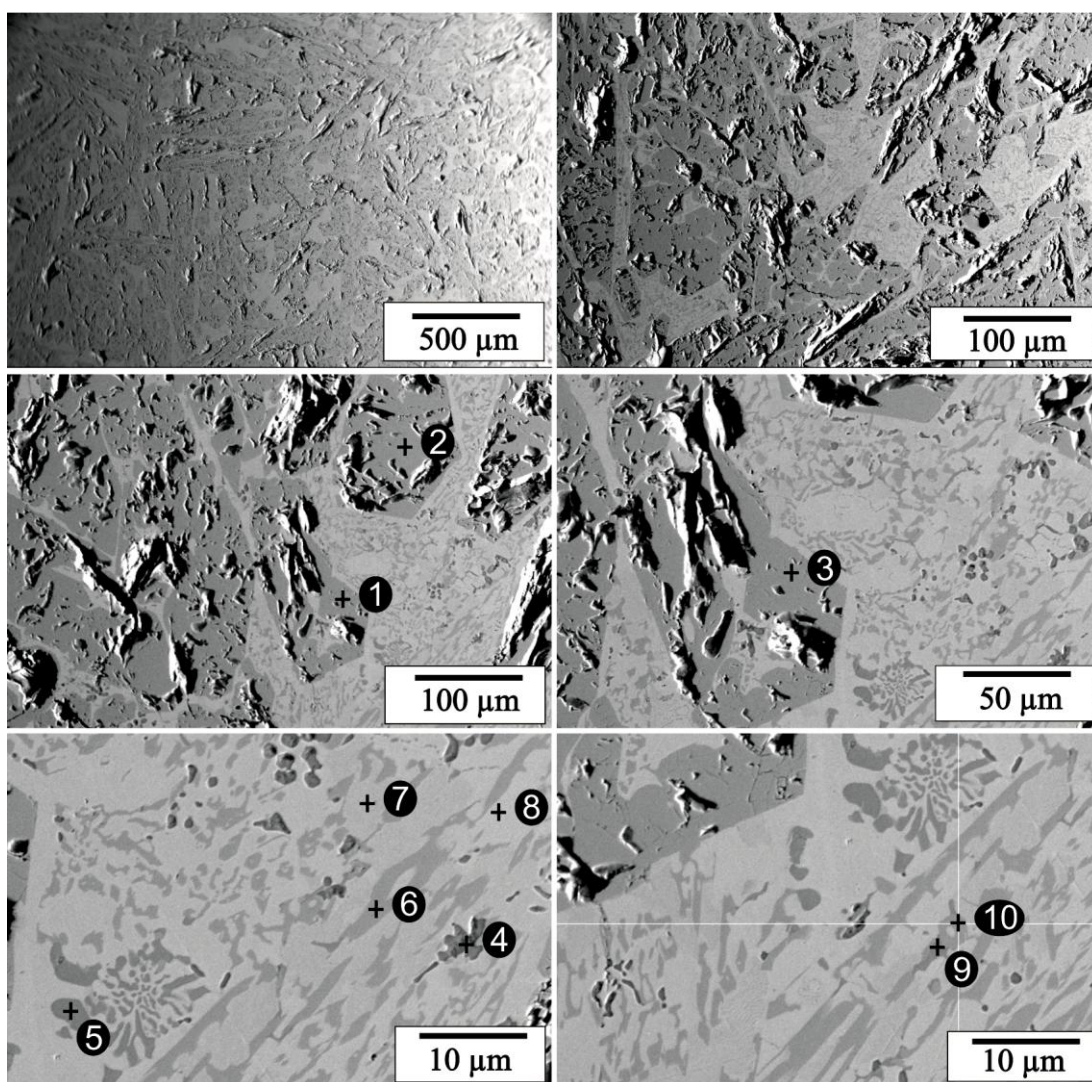


Рис. 4.9. Структура углеродистого феррохрома после разделения продуктов восстановления при 1400 °С, выдержка 1 час:

точка	Содержание элементов, ат. %						
	C	Si	Ni	Cr	Fe	P	S
1	32	—	—	54,5	13,8	0,2	—
2	31	—	0,1	56,7	12,6	—	—
3	30	—	0,1	58,0	11,4	—	0,1
4	—	—	—	47,2	1,0	—	51,7
5	27	—	0,2	63,2	8,8	0,4	—
6	30	—	0,1	53,9	15,9	0,2	—
7	—	2,4	2,3	27,8	67,3	0,2	—
8	—	2,4	2,5	26,9	67,1	1,0	0,1
9	28	—	0,5	52,2	18,7	—	0,2
10	30	—	—	54,9	15,5	—	—

Рентгеноструктурным анализом во всех полученных образцах сплава углеродистого феррохрома выявляются карбиды хрома с железом в двух модификациях $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ и $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$. Помимо карбидных фаз обнаруживаются также силициды FeSi_2 и Cr_3Si (см. прил. 4.1, 4.2 и 4.3).

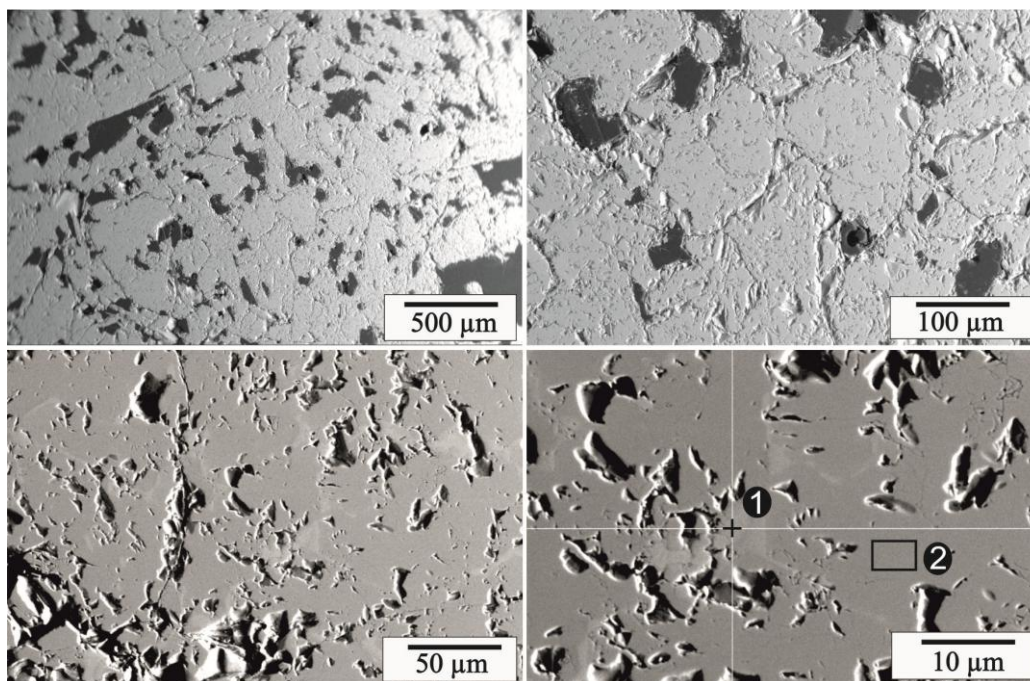


Рис. 4.10. Структура углеродистого феррохрома после разделения продуктов восстановления при 1400 °С, выдержка 2 часа:

Содержание элементов, ат. %							
точка	C	Si	Ni	Cr	Fe	P	S
1	26	—	—	61,8	11,7	0,02	0,02
2	—	23,4	1,7	8,0	66,8	—	0,01

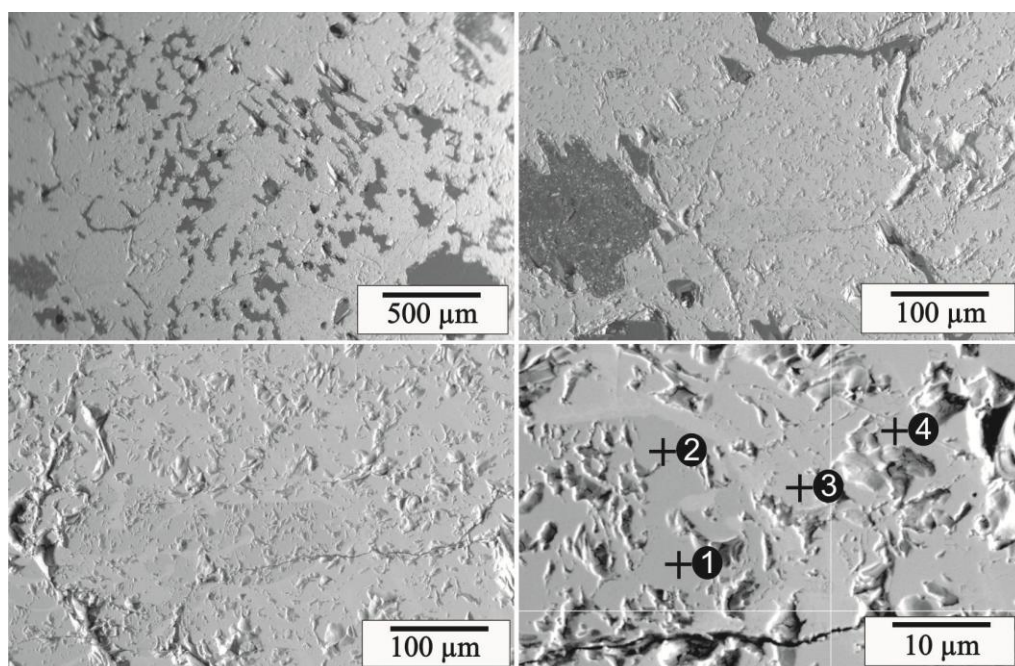


Рис. 4.11. Структура углеродистого феррохрома после разделения продуктов восстановления при 1400 °С, выдержка 3 часа:

Содержание элементов, ат. %							
точка	C	Si	Ni	Cr	Fe	P	S
1	22	—	—	73,7	3,9	—	—
2	20	—	—	75,8	4,4	—	—
3	—	23,6	1,6	8,8	65,9	—	0,1
4	20	—	—	64,5	15,2	0,2	—

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 минимума 0,48%.

Таким образом, согласно результатам микрорентгеноспектральным анализам и взвешивания образцов до и после экспериментов по мере увеличения степени извлечения металла выход шлака уменьшается, при этом шлак обогащается нерудными трудновосстановимыми компонентами – оксидами магния и алюминия (рис. 4.2).

На основании полученных результатов рассчитаны материальные балансы двухстадийной переработки хромовых руд, включающей предварительное восстановление и жидкофазное разделение (табл. 4.3)

Таблица 4.2

Состав шлака после жидкофазного разделения

Проба шлака	Содержание компонентов, масс %				
	Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
Восстановление в течение 1 часа при 1400 °С					
1	13,64	1,85	37,71	26,39	20,41
2	13,27	0,62	38,21	27,20	20,70
3	12,29	2,79	39,50	23,72	21,69
4	15,36	2,15	35,41	28,26	18,83
Средний	13,64	1,85	37,71	26,39	20,41
Восстановление в течение 2-х часов при 1400 °С					
5	9,12	1,24	37,19	30,89	21,57
6	9,09	0,34	36,75	28,72	25,11
7	6,04	0,05	40,14	32,88	20,88
8	8,08	0,54	38,03	30,83	22,52
Средний	7,85	0,53	38,48	30,21	22,53
Восстановление в течение 3-х часов при 1400 °С					
9	3,81	0,62	35,94	32,59	27,04
10	2,31	0,28	27,09	25,93	44,39
11	0,94	–	35,1	36,28	27,68
12	3,41	0,54	34,04	36,07	25,94
Средний	2,50	0,48	33,04	32,71	31,26

Материальный баланс двухстадийной схемы получения углеродистого феррохрома

Таблица 4.3

Исходное	Загручено	Материал	Состав вносимых компонентов, %																	
			Cr _{мет}	Fe _{мет}	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	SO ₃	CO	P ₂ O ₅	C _{нел}	W	L	
		Хромовая руда (30 г)	–	–	51,0	12,20	–	10,63	–	19,17	7,0	–	–	–	–	–	–	–	–	
		Уголь (21 г)	–	–	–	–	1,86	3,38	0,15	0,48	7,05	–	–	0,81	–	0,67	33,13	11,0	41,62	
		Кварц (3 г)	–	–	–	–	1,0	–	–	–	99,0	–	–	–	–	–	–	–	–	
		Жидкое стекло + вода (2,1 г)	–	–	–	–	–	–	–	–	30,0	10,0	60,0	–	–	–	–	–	–	
		Итого (56,10)	–	–	27,27	6,52	0,8	6,95	0,29	10,43	12,75	0,37	2,25	0,30	–	0,25	12,12	4,12	15,58	
1400 – 1 час	Получено	Предварительное восстановление																		
		Восстановленного продукта (29,51 г)	24,43	6,11	9,48	1,29	–	14,18	–	18,32	26,20	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		Остаток угля (8,03 г)	–	–	–	–	–	8,84	1,99	1,25	18,43	–	–	–	–	–	69,49	–	–	
		Газы (18,56 г)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6,49	–	36,61	–	–	11,89	45,01	
		Итого (56,10 г)	14,35	3,59	5,57	0,76	–	9,66	0,30	10,95	18,18	–	2,38	–	13,42	–	–	4,36	16,50	
		Жидкофазное разделение																		
		Металл (9,50 г)	80,0	20,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		Шлак (20,01 г)	–	–	13,64	1,85	–	20,41	–	26,39	37,71	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		Итого (29,51 г)	14,42	3,60	5,90	0,80	–	16,73	–	21,62	30,92	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1400 – 2 часа	Получено	Предварительное восстановление																		
		Восстановленного продукта (27,63 г)	32,49	8,26	4,66	0,38	–	13,37	–	17,96	22,88	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		Остаток угля (7,07 г)	–	–	–	–	–	10,04	2,26	1,41	20,93	–	–	–	–	–	65,35	–	–	
		Газы (21,39 г)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6,18	0,83	39,66	–	–	11,32	42,84	
		Итого (56,10 г)	15,94	4,05	2,29	0,18	–	7,87	0,29	8,99	13,95		2,32	0,31	14,91	–	8,51	4,26	16,11	
		Жидкофазное разделение																		
		Металл (11,50 г)	79,72	20,28	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		Шлак (15,83 г)	–	–	8,08	0,53	–	22,53	–	30,21	38,48	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		Итого (27,33 г)	32,49	8,26	4,66	0,38	–	13,37	–	17,96	22,88	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1400 – 3 часа	Получено	Предварительное восстановление																		
		Восстановленного продукта (26,94 г)	40,24	9,16	1,28	–	–	16,01	–	16,76	16,55	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		Остаток угля (7,05 г)	–	–	–	–	–	10,07	2,27	1,42	20,99	–	–	–	–	–	65,25	–	–	
		Газы (22,11 г)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5,87	0,79	41,85	–	–	10,76	40,73	
		Итого (56,10 г)	18,49	4,21	0,59			8,70	0,30	7,89	10,41	–	2,39	0,32	17,03	–	8,72	4,38	16,57	
		Жидкофазное разделение																		
		Металл (12,94 г)	81,45	18,55	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		Шлак (12,41 г)	–	–	2,50	0,48	–	31,26	–	32,71	33,04	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		Итого (25,35 г)	40,24	9,16	1,28	–	–	16,01	–	16,76	16,55	–	–	–	–	–	–	–	–	–

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. 4.12).

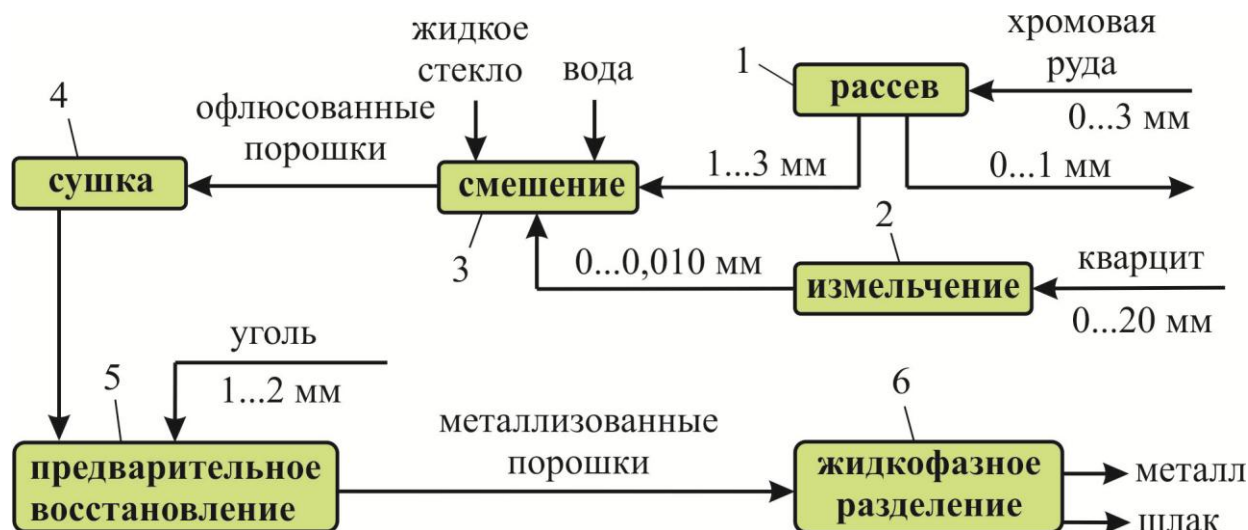


Рис. 4.12. Технологическая схема получения углеродистого феррохрома с использованием неокускованной мелочи хромовых руд: 1 – грохот; 2 – мельница; 3 – мешалка; 4 – сушильная печь; 5 – трубчатая печь; 6 – печь постоянного тока

Данная технологическая схема предусматривает утилизацию неокускованной исходной мелочи с разделением ее на две фракции 0...1 мм и 1...2 мм просеивание через грохот машины (1). Фракция менее 1 мм может быть поставлена на производство окатышей или брикетов. Отделенная рудная мелочь 1...2 мм далее поставляется на мешалку (3), 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 (4) и загружаются в обжиговую трубчатую печь (5) вместе с восстановителем. Время твердофазного восстановления может составлять от 60 до 180 мин при температуре 1400...1450°C.

Металлизированный порошок руды вместе с остаточным углем (большая часть золы) загружается через специальное отверстие расположенного на своде печи постоянного тока (6).

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

- хромовую руду размером 0...2 мм можно утилизировать без предварительного окускования, что сократит энергозатраты в ГОК и приведет к снижению экологической нагрузки;
- 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.

4.5. Заключение по главе 4

- Экспериментально подтверждено, что в процессе получения углеродистого феррохрома углерод выполняет две функции: служит в качестве восстановителя хрома и железа, отбирая анионы кислорода из кристаллической решетки феррихромпикотита, одновременно он является и окислителем металлических хрома и железа, образуя карбиды. Образование карбидов возможно в результате как непосредственного взаимодействия углерода с металлом, так и в результате извлечения углеродом высших карбидов катионов из оксидной (шлаковой) фазы. Извлечение катионов сопровождается образованием в оксидной фазе катионных вакансий и электронных дырок, то есть окислением и появлением катионов с повышенным зарядом;
- впервые установлено, что процессы восстановления металлов и образования карбидов значительно ускоряются при одновременном протекании. Одновременное протекание этих процессов возможно при наличии контакта углерода и карбидов со шлаковой фазой, покрывающей зерна или куски хромита. Силикатные шлаковые фазы выступают в качестве общей электролитной мембраны двух образующихся концентрационных электрохимических элементов – по кислороду в процессе восстановления металлов и по хрому – в процессе образования карбидов. Силикаты мембраны обеспечивают беспрепятственный перенос электронов анионных вакансий

восстановительного процесса и благоприятные условия диффузии катионов растворяющегося металла при образовании карбидов. Одновременное образование «лишних» электронов и электронных дырок уменьшает работу ионизации катионов;

- установлены количественные характеристики выхода металла и шлака в процессе жидкофазного разделения в зависимости от параметров твердофазной металлизации неокускованной рудной мелочи. Показано, что в результате твердофазной металлизации в течение 3-х часов офлюсованных рудных частиц даже при относительно низкой (1400°C) температуре можно обеспечить высокую (порядка 95%) степень извлечения железа и хрома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ

Анализ оригинальных и обзорных работ по теории карботермического восстановления показал, что процессы углеродотермического восстановления металлов из оксидов железных и, тем более, комплексных руд имеют весьма сложную природу. В результате до сих пор не существует единой теории, удовлетворительно описывающий механизм восстановления металлов, в том числе железа и хрома при производстве углеродистого феррохрома.

Разделяемая большинством исследователей абсорбционно-автокаталитическая теория восстановления с участием газообразных восстановителей (CO , H_2) разработана в середине XX века применительно к существовавшим тогда технологиям восстановления железа из железных руд с высоким содержанием оксидов железа доменным процессом. Но она практически непригодна для случаев восстановления металлов из комплексных руд, в которых восстанавливаемые металлы находятся в одной кристаллической решетке с катионами невосстанавливаемых металлов – магния, алюминия и других.

В последние годы в Южно-Уральском государственном университете успешно разрабатывается физическая концепция теории восстановления, в основе которой лежит представление о механизме восстановления как о физическом процессе обмена электронами между восстановителем и катионами металлов в

оксидах. Такой обмен электронами возможен без плавления руды и тотального удаления из нее кислорода, как это предполагается современной теорией восстановления. В результате поступления в оксид электронов от восстановителя и распространения их в объеме оксида восстановление металла и выделение металлической фазы возможно не только в месте контакта восстановителя с оксидом, но и в объеме оксида на значительном удалении от поверхности и в окружении ионов кислорода. Такой механизм восстановления подтвержден экспериментально при восстановлении железа из сидеритовой, титаномагнетитовой, ильменитовой руд, а также кремния и алюминия из их индивидуальных оксидов.

Применительно к восстановлению железа и хрома из хромовых руд такой процесс ранее подтвержден только на бедных, подвергшихся сильному выветриванию рудах Урала, в которых рудные зерна разбиты сеткой трещин, заполненных силикатными минералами. Именно эти силикатные фазы в таких рудах служат проводниками электронов и обеспечивают быстрое распространение восстановительного процесса. В то же время относительно молодые богатые хромовые руды Кемпирсайского массива представлены малоизмененным первичным хромшпинелидом, в зернах которого практически нет заполненных силикатными фазами трещин. Отсутствие проводников электронов в виде силикатных фаз в трещинах, несомненно, отражается на механизме распространения восстановительного процесса по объему зерен шпинелида и может существенно влиять на показатели получения углеродистого феррохрома из таких руд.

Рентгеноструктурным анализом подтверждено, что кристаллохимическая структура кемпирсайской хромовой состоит из комплексных оксидов – феррихромпикотита $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_4$ и нерудной силикатной фазы. Дифференциально-термическим анализом установлено, что летучие компоненты восстановителя, выделяемые интенсивно из угля при температуре порядка 450°C , не могут принимать участие в восстановлении железа и хрома, так как восста-

новление хрома и железа в решетке феррихромпикотита начинается при существенно более высокой ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$) температуре.

Впервые экспериментально выявлено, что при твердофазном карботермическом восстановлении металлов из феррихромпикотита последовательно протекают два процесса.

Первичным процессом является восстановление металлов (железа и хрома) путем изъятия восстановителем анионов кислорода из кристаллической решетки феррихромпикотита на поверхности рудных зерен, образования на этой поверхности анионных вакансий, заряженных двумя оставшимися от каждого удаленного аниона электронами, и локализацией «лишних» электронов у катионов металла. Поскольку окружающие вакансию анионы имеют уже заполненную внешнюю электронную оболочку, то они не могут принять эти «лишние» электроны, то есть окислить восстановленные металлы. С оторванными от анионов кислорода и ставшими «лишними» электронами взаимодействуют катионы металлов, находящиеся у анионной вакансии, и образуют с ними металлическую связь, то есть металлический зародыш в кристаллической решетке оксида, несмотря на то, что находятся в окружении анионов кислорода. Поскольку анионы не могут окислить восстановленные металлы, то образующиеся таким образом металлические зародыши являются устойчивыми при любых размерах.

Вследствие развитого при условиях восстановительного обжига теплового движения вакансии с «лишними» электронами рассеиваются в объеме оксидов и исчезают в результате слияния в местах стока на каких-то препятствиях их движению в кристаллической решетке оксида. В результате слияния вакансий в местах стока накапливаются «лишние» электроны, которые локализуются у находящихся вблизи катионов с образованием металлической фазы. Таким образом, в комплексных оксидах хромовых руд выделение металлической фазы происходит не только на поверхности реагирования их с восстановителем, но и в объеме оксидов на удалении от реакционной поверхности.

Выделение металла внутри оксидной фазы за счет движения вакансий и электронов не требует подвода к месту его образования восстановителя и отвода от этого места продуктов окисления восстановителя в виде CO или CO₂, исключает загрязнение металла углеродом или примесями, содержащимися в восстановителе. Поэтому первичным продуктом карботермического восстановления металлов из хромовых руд является безуглеродистый феррохром (α -FeCr).

Железо и хром в кемпирсайских хромитах восстанавливаются с переменной скоростью. Вначале быстрее восстанавливается железо. Но по мере уменьшения его концентрации в составе шпинели и увеличения концентрации хрома скорость восстановления железа уменьшается, а скорость восстановления хрома возрастает. Поэтому в составе α -фазы внутри оксида выявляются области, обогащенные то железом, то хромом.

Выделившийся на реакционной поверхности металл контактирует с углеродом, взаимодействует с ним и образует комплексные карбиды хрома и железа. Образование карбидов является вторичным процессом и сопровождается дальнейшим уменьшением свободной энергии системы, то есть является термодинамически выгодным.

При непосредственном контакте металла с углеродом образуется высший карбид Cr₃C₂. Высший карбид способен растворять хром с уменьшением энергии Гиббса системы, превращаясь в более термодинамически устойчивый при температуре процесса низший карбид Cr₂₃C₆. Поэтому после образования на реакционной поверхности карбидной фазы происходит извлечение хрома на поверхность из объема оксидной фазы. В оксидной фазе хром находится в виде катионов, то есть с недостающими для компенсации положительного заряда ядра электронами. Хром, как и кислород, покинуть оксидную фазу может только в виде атома, то есть, унося равное количество протонов и электронов, иначе этому препятствовало бы появление разности электрических потенциалов фаз. Таким образом, извлечение из оксидной фазы хрома должно сопровождаться извлечением и электронов, компенсирующих их недостаток для равен-

ства зарядов в катионах. Источником таких электронов в оксиде могут быть только катионы, способные дополнительно отдавать электроны, то есть дополнительно окисляться. Такими катионами являются катионы хрома и железа, имеющие возможность находиться в разных окисленных (валентных) состояниях.

В результате извлечение катионов хрома и железа из кристаллической решетки шпинелидов ведет к образованию катионных вакансий и электронных дырок – появлению катионов с более высоким зарядом. Появление более сильных катионов сопровождается увеличением силы связи катионов с анионами и уплотнению кристаллической решетки. Образование катионных вакансий не может заметно повлиять на плотность упаковки ионов шпинели, так как из 96 окто- и тетрапор, в которых могут находиться катионы, катионами занято всего лишь 32, а 64 остаются вакантными. При таком количестве вакансий появление дополнительной практически не влияет на плотность упаковки. В то же время увеличение заряда катионов может существенно сказаться на силе взаимодействия их с анионами и вызвать уплотнение кристаллической решетки, влияя, тем самым, на скорость диффузионного подвода катионов из объема оксида к поверхности его контакта с образующимися карбидами, то есть к реакционной поверхности оксида с восстановителем.

Следовательно, образование карбидов на реакционной поверхности оксида с восстановителем требует извлечения катионов из оксидов и сопровождается повышением степени окисления катионов оксида, то есть по этим признакам является явно окислительным процессом, но в этом случае в качестве окислителя выступает не кислород, а углерод восстановителя или высших карбидов.

Катионные вакансии с дополнительными положительными зарядами – электронными дырками, как и анионные вакансии с «лишними» электронами, вследствие теплового движения ионов рассеиваются в объеме оксида. Местами стока катионных вакансий может быть только поверхность ранее выделившегося металла, на которой катионные вакансии заполняются катионами металла, а

электронные дырки – электронами металлической связи. Это приводит к растворению ранее выделившегося металла.

В итоге одновременного протекания двух последовательных процессов – восстановления железа и хрома с образованием безуглеродистого феррохрома (α -FeCr) и их окисления с растворением выделившегося металла и образованием комплексных карбидов уменьшается объем хромшпинелида и изменяется его состав. Если бы эти два процесса протекали с одинаковой скоростью, то это означало бы то, что называют «восстановлением до карбидов». Однако наши эксперименты однозначно свидетельствуют о том, что восстановление и образование карбидов – это два самостоятельных последовательно протекающих этапа, причем восстановление происходит раньше и быстрее образования карбидов.

Образование карбидов является не только более медленной стадией суммарного процесса, но при появлении сплошной оболочки карбидов на поверхности рудных частиц превращается в фактор, тормозящий и первый этап суммарного процесса – получение безуглеродистого феррохрома.

Исходя из электрохимической природы процессов и восстановления и образования карбидов, уточнена положительная роль в процессах получения углеродистого феррохрома силикатных фаз. Силикаты не только понижают температуру плавления остаточных оксидов хромой руды после восстановления хрома и железа, то есть называемого первичного шлака, но и ускоряют электрохимические процессы в оксидах. В силикатных фазах основным кристаллообразующим катионом является катион кремния Si^{4+} . В присутствии в силикатах катионов магния Mg^{2+} и алюминия Al^{3+} с меньшим зарядом в кристаллической решетке возникают примесные анионные вакансии, которые разрыхляют кристаллическую решетку и повышают скорость массо- и электропереноса. В результате возрастает не только скорость восстановления с выделением безуглеродистого сплава, но увеличивается и скорость диффузии катионов к месту образования карбидов.

Показано, что создание искусственных силикатных прослоек между восстановителем и рудными зернами приводит к существенному ускорению и процесса восстановления и процесса формирования карбидных фаз. В результате возрастает скорость суммарного процесса, что приводит к образованию при твердофазном взаимодействии более крупных частиц углеродистого феррохрома.

Искусственное нанесение силикатной оболочки на частицы концентрата хромой руды позволило за вполне приемлемое время (3 часа) восстановительного обжига при относительно низкой (1400°C) температуре получить высокую степень металлизации и последующего извлечения хрома до 95%, железа до 96% плавлением продуктов восстановления.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Подтверждено, что в богатых хромовых рудах Кемпирсайского массива рудные зерна представлены преимущественно первичным мало измененным феррихромпикотитом $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+})_2\text{O}^{2-}_4$, а цементирующая пустая порода силикатами сложного состава $(\text{Mg}^{2+}_x, \text{Fe}^{2+}_y, \text{Ni}^{2+}_z)\text{Si}^{4+}\text{O}^{2-}_4$.

2. 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.

3. 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.

4. 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 без-

углеродистый 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.

5. 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.

6. 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°C позволяет полностью завершить процесс твердофазного восстановления с получением твердого оксидного остатка, образованного преимущественно оксидами магния и алюминия.

7. Установлено, что углерод и высшие карбиды хрома (и железа) на поверхности зерен шпинелида 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.

8. 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).

9. 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.

10. 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°C, время 3 часа) удалось достичь степени извлечения хрома до 95%, железа до 96%.

Литература

1. Barnes A.R. The pre-reduction and smelting of chromite concentrate of low chromium to iron ratio / A.R. Barnes // Journal of the South African institute of mining and metallurgy. – March 1983. – 49–54 p.
2. Рошин А.В. Кристаллохимические преобразования в оксидах при металлзации бедных и комплексных железных руд: Дис. д-ра тех. наук: 02.00.04 / Рошин Антон Васильевич. – М., 2007. – 260 с.
3. Хитрик С.И. Электрометаллургия ферросплавов / С.И. Хитрик, Б.И. Емлин, М.И. Гасик, А.В. Рабинович – М.: Metallurgy, 1984. – 148 с.
4. Каблуковский А.Ф. Производство стали и ферросплавов в электропечах / А.Ф. Каблуковский – М.: Metallurgy, 1991. – 335 с.
5. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин – М.: Metallurgy, 1988. – 784 с.
6. Рысс М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс, Я.Н. Ходоровский – М.: Metallurgizdat, 1960. – 292 с.
7. Опрышко И.А. Анализ технологий прямого восстановления оксидов металлов с применением печей с вращающимся подом / И.А. Опрышко // – ВНТУ «Киевский политехнический институт», Серия машины оборудование. – 1986. – №61. – 184–192 с.
8. The Midrex process – The world's most reliable and productive Direct Reduction Technology // MIDREX. Designed for Today, Engineered for Tomorrow. – august 2014. – 10 p.
9. Hornby-Anderson S. Green Steelmaking with the MIDREX® and FASTMET® Processes / S. Hornby-Anderson, J. Kopfle, G. Metius, M. Shimizu // Paper presented at COM: The Conference of Metallurgists “Greenhouse Gases in the Metallurgical Industries: Policies, Abatement, and Treatment“. – Toronto, Canada. – 2001 August. – pp. 26–29.
10. Юсфин Ю.С. Metallurgy of iron / – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
11. Салихов С.П. Термическое разложение и твердофазная металлзация бакальских сидеритов / Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIV Международной конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – ч.1. – с.122–127.
12. Салихов С.П. Выделение металла при твердофазном восстановлении железа из монометальной и комплексной руды / С. П. Салихов // Вестник ЮУрГУ. Серия Metallurgy, 2012. – Выпуск 19. – № 39. – с. 118–121.
13. Крутилин А.Н. Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом / А.Н. Крутилин // Литье и metallurgy: научно-производственный журнал. – 2012. – №2(65). – с.11–16.

14. Dolly Chakraborty. Reduction of chromite ore at different flow rates of inert gas / Dolly Chakraborty, S. Ranganathan, S.N.Sinha // INFACON XI. – Deli, India, 2007. – 153–158 pp.
15. Рошин А.В. Взаимодействие рудного и нерудного компонентов при твердофазное металлизации вкрапленных хромовых руд / А.В. Рошин, В.Е. Рошин, А.Г. Рябухин, Ю.М. Гойхенберг // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2005. – Выпуск 6. – №10. – с.56–64.
16. Neuschutz D. Effect of flux additions on the kinetics of chromite ore reduction with carbon / D. Neuschutz, P. Janben // INFACON XII. – Trondheim, Norway, 1995. – 371–381 pp.
17. Slatter D.D. Technological trends in chromium unit production and supply / D.D. Slatter // INFACON XII. – Trondheim, Norway, 1995. – 249–262 pp.
18. Harman C.N. Use of sintered pellets in production of high carbon Ferro chrome / C.N. Harman, N.S. Rama, S. Rao // INFACON XI. – Deli, India, 2007. – 67–74 pp.
19. Duong H.V. Kinetics of solid state silica fluxed reduction of chromite with coal / H.V. Duong, R.F. Johnston // Ironmaking and Steelmaking. – 2000. – vol. 27. – №3. – 202–206 pp.
20. Curr T.R. The selective carbothermic reduction of chromite / T.R. Curr, L.R. Nelson // INFACON 8. – Beijing, China, 1998. – 158–170 pp.
21. Невраева К.И. Восстановление кусковых хромовых руд месторождения «центральное» массива Рай-Из твердым углеродом / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2008. – Выпуск 11. – № 2. – с. 9–12.
22. Harman C.N. Reduction of chromite fines in solid state using a mixture of gases containing natural gas, hydrogen and nitrogen / Harman C.N. // INFACON 12. –Helsinki, Finland, 2010. – 283–388 pp.
23. Qayyum, M.A. Восстановление хромитов смесью метана и водорода до губчатого феррохрома / M.A. Qayyum, D.A. Reeve // ManeyPublishing: Canadian Metallurgical Quarterly. – 2006. – №3. – с.193–200.
24. Read P.J. Восстановление хромитов в среде смеси газов CH_4 - H_2 и Cr_2O_3 / P.J. Read, D.A. Reeve, J.H. Walsh, J.E. Rehder // Maney Publishing: Canadian Metallurgical Quarterly. – №4. – 2004, – стр. 587–595.
25. Naiker O. The development and advantages of Xstrata Premus process / O. Naiker // INFACON XI. – Delhi, India. – 2007. – 112–119 pp.
26. Naiker O. and Riley T. Xstrata Alloys in profile / O. Naiker and T. Riley // South African Pyrometallurgy, S.A.I.M.M. – 2006. – 297–306 pp.

27. Yoshimura R. et al, Studies on the pelletizing of Chrome ores – Consideration a point of view on the properties of the raw materials / R. Yoshimura // Metallurgical research Laboratory, Metals and Alloys Division. – Showa Denko K.K. Ferroalloys. – Vol.22. – 1981. – 14–19 pp.
28. Kapure G. Coal based direct reduction of preoxidized chromite ore at high temperature / G. Kapure, V. Tathvadkar, C.B. Rao, S.M. Rao, K.S. Raju // INFACON XII. – Finland, Helsinki. – 2010. – p. 293–301.
29. McCullough S. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples / S. McCullough, S. Hockaday, N.A. Barcza // INFACON 12. – Helsinki, Finland, 2010. – 249–262 pp.
30. Honkaniemi M. The Outokumpu ferrochrome process / M. Honkaniemi, P. Suvanto – UNEP Industry and Environmental, 1991. – 63–66 pp.
31. Riekkola-Vanhanen M. Finnish expert report on best available techniques in ferrochromium production/Marja Riekkola-Vanhanen –Helsinki,1999. – 50 p.
32. Neuschütz D. Kinetic Aspects of Chromite Ore Reduction with Coal at 1200 to 1550°C / D. Neuschütz // INFACON 6. – Cape Town, South Africa, 1992. – 65–70 pp.
33. Y. Xiao. Solid state reduction of chromite with CO / Y. Xiao, C. Schuffeneger, M. Reuter, L. Holappa // INFACON 6. – Cape Town, South Africa, 2004. – 26–35 pp.
34. Шотанов А.Е. Влияние состава связующих хромоугольных брикетов на твердофазное восстановление металлов / А.Е. Шотанов, М.С. Коспанов, А.В. Рошин // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIV Международной конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – ч.1. – с.137–140.
35. Есин О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А. Есин, П.В. Гельд – М.: Свердловск: Metallurgizdat, 1962. – ч.1. – 671 с.
36. Татиевская Е.П. Торможение восстановления газообразными продуктами реакции / Е.П. Татиевская, Г.И. Чуфаров // Изв. Академии Наук СССР. – 1948. – 899 с.
37. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов / С.Т. Ростовцев – М.: Металлургия, 1976. – 515 с.
38. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков // – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
39. Гасик М.И. Электрометаллургия ферросплавов / М.И. Гасик, Б.И.Емлин // – Донецк: Вища школа, 1983. – 376 с.
40. Друинский М.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана / М.И. Друинский, В.И. Жучков. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 288 с.

41. Дмитриев А.Р. Основы теории и технологии доменной плавки. / А.Р. Дмитриев, Н.С. Шумаков, Л.И. Леонтьев, О.П. Онорин – Екатеринбург, УрО РАН, 2005. – 545 с.
42. Богданди Л. Восстановление железных руд. / Л. Богданди, Г. Энгель – М.: Металлургия, 1971. – 520 с.
43. Vignes A. Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes / A. Vignes . – London: ISTE Ltd, 2011. – 355 p.
44. Воскобойников В.Г. Общая металлургия / В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев – Изд. 6-е переработанное и дополненное. – Москва, ИКЦ «Академкнига», 2005. – 768 с.
45. Аграчева Р.А. Основы теории металлургических процессов / Р.А. Аграчева, И.П. Гофман // – изд-во металлургия, 1965. – 275 с.
46. Попель С.И. Теория металлургических процессов / С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Бороненков // – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
47. Дудников И.А.. Основы теории металлургических процессов / И.А. Дудников, С.Д. Колотиенко, М.М. Михайлова // – Ростов на Дону: Издательский центр ДГТУ, 1999. – 91 с.
48. Линчевский Б.В. Теория металлургических процессов / Б.В. Линчевский // – М.: Металлургия, 1995. – 346 с.
49. Чернобровин В.П. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд. / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
50. Перетягин В.А., Павлов А.В. Кинетика восстановления оксидов марганца углеродом при высоких температурах / В.А. Перетягин, А.В. Павлов // Электрометаллургия. – 2003. – №12. – с. 36–40.
51. Рябчиков И.В. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом / И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, К.И. Яровой // Сталь. – 2013. – №6. – с. 30–33.
52. Любимов В.Д. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом / В.Д. Любимов, Н.П. Швейкин, Ю.Д. Афонин и др // Известия АН СССР. – Металлы, 1984. – №2. – с.57– 66.
53. Сенин А.В. Особенности структуры и карботермического восстановления Уральских хромовых руд / А.В. Сенин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2003. – №3. – с.7–13.

54. Сенин А.В. Исследование восстановления хромита железа углеродом / А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев // Сталь. – 2004. – №11. – с. 41–45.
55. Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов / Н.П. Лякишев, М.И. Гасик – М.: ООО НПП «ЭЛИЗ», 2005, – 448 с.
56. Рябчиков И.В. О механизме взаимодействия оксидов металлов с углеродом / И.В. Рябчиков, Б.Ф. Белов, В.Г. Мизин // Сталь. – 2014. – № 5. – с. 35–40.
57. Шкирмонтов А.П. Восстановление марганца до карбида $Mn_{23}C_6$ при выплавке кремнистого ферромарганца. / В кн.: Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV международной конференции. Под ред. В.Е. Рощина Часть 2. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013. – с. 193–196.
58. Львов Б.В. О механизме и кинетики карботермического восстановления оксидов / Б.В. Львов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1986. – №1. – с. 3–9.
59. Хисамутдинов Н.Е. Исследование механизма бесконтактного переноса углерода при восстановлении марганцевых руд / Н.Е. Хисамутдинов, Г.С. Козлов, А.В. Явойский, С.В. Шаталов // – Известия высших учебных заведений. Черная металлургия 1. – 2008. – 35 – 39 с.
60. Елютин В.П. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, С.Б. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с.
61. Любимов В.Д. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом / В.Д. Любимов, Н.П. Швейкин, Ю.Д. Афонин и др // Известия АН СССР. – Металлы, 1984. – №2. – с.57–66.
62. Труды совещания, созванного Институтом металлургии УФАН и ММК. Физико-химические основы доменного процесса и современная практика производства чугуна // – Металлургиздат, 1956. – 324 с.
63. Рощин А.В. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве / А.В. Рощин, Ю.Н. Гойхенберг, А.Г. Рябухин // Известия вузов Черная Металлургия. – 2006. – №8. – с. 6–9.
64. Рощин В.Е. Образование и сублимация промежуточных продуктов восстановления кремния из его диоксида / В.Е. Рощин, А.В. Рощин, А.А. Бердников, Ю.Н. Гойхенберг // Металлы. – 2008. – №4. – с. 14–18.
65. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея: пер. с англ. – Л.: Недра. Ленингр. отделение, 1985. – 512 с.
66. Хендерсон П. Неорганическая геохимия / П. Хендерсон – М.: Недра, 1986. – 339 с.
67. Эванс Р. Введение в кристаллохимию / Р. Эванс – М.: Недра, 1983. – 647 с.
68. Коллонт Р. Нестехиометрия / Р. Коллонт – М.: Мир, 1974. – 288 с.

69. Гриненко В.И. Хром Казахстана / В.И. Гриненко, О.И. Поляков, М.И. Гасик и др. – М.: Металлургия, 2001. – 416 с.
70. Курочкин М.Г. Обогащение хромитовых руд / М.Г. Курочкин – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1988. – 141 с.
71. Павлов Н.В. Закономерности формирования хромитовых месторождений / Н.В. Павлов, И.И. Григорьева – М.: Наука, 1973. – 199с.
72. Кадарметов Х.Н. Образование зародышей металла и шлака при твердофазном углетермическом восстановлении хромовых руд / Х.Н. Кадарметов, В.Д. Поволоцкий // Металлы. – 1987. – №3. – с.19–21.
73. Кадарметов Х.Н. Восстановление окислов железа и хрома по глубине куска хромовой руды / Х.Н. Кадарметов // Металлы. – 1975. – №6. – с.94–99.
74. Сенин А.В. Твердофазное восстановление хромовой руды метаном / Сенин А.В. // Электрометаллургия. – 2013. – №1. – с. 31–37.
75. Роцин В.Е. Селективное восстановление металлов в решетке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Металлы. – 2013. – №2. – с.12–17
76. Роцин В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2013. – №5. – с. 44–54.
77. Роцин В.Е., Роцин А.В. Теория селективного твердофазного восстановления – научная основа для создания технологий переработки железосодержащих техногенных отходов. / В кн.: Труды Конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и экспериментальные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН. 2014. – с. 41–46.
78. Роцин А.В.. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд / А.В. Роцин, В.П. Грибанов, А.В. Асанов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2006. – Вып.7. – № 10. – с. 49–55.
79. Смирнов Л.А. и др. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, С.В. Шаврин – Челябинск: Металлургия, 1990. – 236 с.
80. Асанов А.В. Жидкофазное разделение продуктов твердофазного восстановления железо-ванадиевых концентратов / А.В. Асанов, А.В. Роцин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – Выпуск 14. – № 13. – с. 37–40.
81. Асанов А.В. Твердофазная металлизация железо-ванадиевых концентратов, получаемых из титаномагнетитовых руд / А.В. Асанов, А.В. Роцин,

- В.Е. Рошин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2010. – Выпуск 14. – № 13. – с. 32–36.
82. Salikhov S.P. Extraction of iron from bakal siderite by means of selective reduction in a complex oxide crystal lattice / S.P. Salikhov, V.E. Roshchin, A.V. Roshchin // INFACON XIII. – Almaty, Kazakhstan, 2013. – 677–684 pp.
83. Салихов С.П. Термодинамический анализ восстановления компонентов концентрата бакальской железной руды / С.П. Салихов, В.Е. Рошин, А.В. Рошин // В кн.: Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV международной конференции, часть 1. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013. – с. 102–108.
84. Демчук И.Г. Механизм формирования бакальских сидеритовых руд (Южный Урал) / И.Г. Демчук, В.Н. Сазонов, Крупенин М.Т // Ежегодник Института геологии и геохимии УрО РАН. – Екатеринбург, 1996. – с.153–147.
85. Крупенин М.Т. Условия формирования сидеритоносной бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал) / Екатеринбург, 1999. – 256с.
86. Потапов К.О. Селективное восстановление и пирометаллургическое извлечение железа из шламов медеплавильного производства / К.О. Потапов, В.Е. Рошин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – Вып. 14. – № 3. – с. 25–28.
87. Потапов К.О. Твердофазное восстановление и извлечение железа из шлама медеплавильного производства / К.О. Потапов, В.Д. Поволоцкий, В.Е. Рошин // В кн.: Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV международной конференции, часть 2. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013. – с. 221–226.
88. Рошин А.В. Роль силикатной фазы вмещающей породы в процессе металлизации вкрапленных хромовых руд / А.В. Рошин, В.Е. Рошин, А.Г. Рябухин, Ю.Н. Гойхенберг // Металлы. – 2007. – №4. – с. 3–10
89. Рошин А.В. Химическое взаимодействие твердого углерода с вкрапленными рудами / А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Металлы. – 2003. – №4. – с. 3–9
90. Рошин А.В. Взаимодействие рудного и нерудного компонентов при твердофазной металлизации вкрапленных хромовых руд / А.В. Рошин, В.Е. Рошин, А.Г. Рябухин, Ю.М. Гойхенберг // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2005. – Выпуск 6. – № 10. – с. 56–64.

91. Рошин В.Е. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд / В.Е. Рошин, Н.В. Мальков, А.В. Рошин, А.В. Речкалова // Электromеталлургия. – 1999. – №11. – с. 22–30.
92. Рошин А.В. Электрическая проводимость и кристаллическая разупорядоченность в оксидах при восстановлении и окислении / А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Металлы. – 2003. – №2. – с. 3–9.
93. Рошин А.В. Электрическая проводимость и перенос массы в кристаллических оксидах / А.В. Рошин, В.Е. Рошин, А.Г. Рябухин // Металлы. – 2006. – №3. – с. 8–16.
94. Рошин А.В. Физические аспекты твердофазного восстановления металлов / А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Электromеталлургия. – 2009. – №1. – с.13–22
95. Рошин А.В. Диффузия анионов и катионов в кристаллических решетках оксидов при восстановлении и окислении металлов / А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Металлы. – 2003. – №1. – с. 3–8.
96. Бокштейн Б.С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев – М.: Изд-во МИСиС, 2005. – 362 с.
97. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела / В.И. Фистуль. – М.: Металлургия, 1995. – Т. II. – 450 с.
98. Стильбанс Л.С. Физика полупроводников / Л.С. Стильбанс – М.: Советское радио, 1957. – 452 с.
99. Путинцев А.С. Состав и топография выделения продуктов твердофазного углеродотермического восстановления компонентов из хромовых руд / А.С. Путинцев, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Современные проблемы электromеталлургии стали: матер. XIV междунар. конф. Ч.1. / под. ред. В.Е. Рошина. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2010. – с. 131–135.
100. Рошин А.В. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве / А.В. Рошин, Ю.Н. Гойхенберг, А.Г. Рябухин // Известия вузов Черная Металлургия. – 2006. – №8. – с. 6–9.
101. Рошин В.Е. Образование и сублимация промежуточных продуктов восстановления кремния из его диоксида / В.Е. Рошин, А.В. Рошин, А.А. Бердников, Ю.Н. Гойхенберг // Металлы. – 2008. – №4. – с. 14–18.
102. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев – М.: МИСиС, 1994. – 328 с.
103. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.С. Нахмансон. – Новосибирск: Наука, 1996. – 200 с.
104. Батырев В.А. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ / В.А. Батырев – М.: Металлургия, 1982. – 152 с.

105. Гоулдстейн Д. Растровые электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Д. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлен и др. – М.: Мир, 1984. – Книга 2. – 348 с.
106. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт – М.: Мир, 1978. – с.145 – 212.
107. Технический паспорт. ОАО по добыче угля «Челябинская угольная компания» от 22.02.2012 г. №2. 19-12/25.
108. Гасик М.И. Metallургия хрома / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев – М.: ООО НПП «ЭЛИЗ», 1999. –582 с.
109. Роцин А.В. Роль силикатной фазы вмещающей породы в процессе металлизации вкрапленных хромовых руд / А.В. Роцин, В.Е. Роцин, А.Г. Рябухин, Ю.Н. Гойхенберг // Металлы. – 2007. – №4. – с. 3–10.
110. Толканов О.А.. О явлениях метаморфизма хромшпинелида хромовых руд на примере Урала, Верхнее-Уфалейская группа месторождений и Качкинское месторождение / О.А. Толканов, В.П. Чернобровин, В.Н. Ослоповских и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2005. – Вып. 5. – № 3. – с. 46–48.
111. Толканов О.А. О явлениях метаморфизма хромшпинелида хромовых руд на примере Урала, Камбулаторское, Верхнее-Уфалейское и Варшавское месторождение / О.А. Толканов, В.П. Чернобровин, В.Н. Ослоповских и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2005. – №3. – с.13–20.
112. Роцин В.Е. Механизм и последовательность восстановления металлов в решетке хромшпинелида / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, К.Т. Ахметов // Металлы. – 2014. – №2. – с. 3–10.
113. Роцин В.Е. Влияние карбидообразования на процессы твердофазного восстановления металлов в комплексных оксидах / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, К.Т. Ахметов // – Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV международной конференции / под ред. В.Е. Роцина. Часть 1. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2013 . – с. 140-145.
114. Роцин В.Е. Самородный металл Челябинского метеорита и восстановленный из земных аналогов метеоритного вещества / В.Е. Роцин, Ю.Н. Гойхенберг // – Современные проблемы электрометаллургии стали. материалы XV международной конференции / под ред. В.Е. Роцина. Часть 2. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2013 . – с. 203- 210.
115. Ringdalen E., Rocha M., Neto J. R., Malvik T. Properties of chromite ores from Ferbasa and their effect on Cr-losses to slag during HCFеCr production at Ferbasa /

Thirteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIII. Efficient technologies in ferroalloy industry. – 2013. – pp 115-125.

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

117. Морозов А.Н. Изменение состава и структуры хромистых руд в процессе их нагревания и восстановления / А.Н. Морозов, С.С. Лисняк, А.М. Беликов // Сталь. – 1963. – №2. – с.137–139.

118. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад – М.: Мир, 1975. – 396 с.

119. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов – М.: Metallurgizdat, 1963. – 398 с.

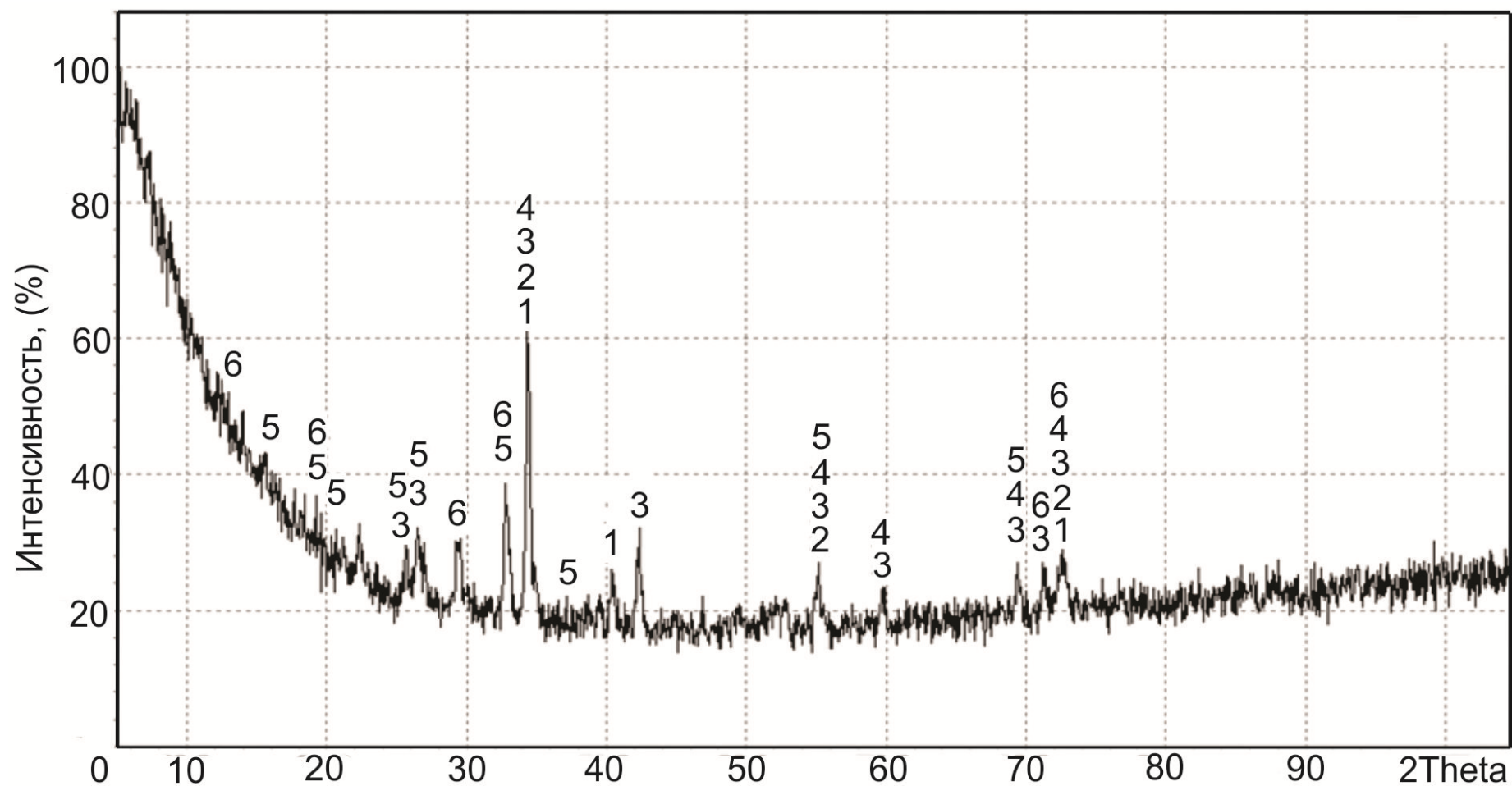
120. Роцин В.Е. Элементарные акты восстановления и превращения кристаллической решетки оксидов в металлическую / В.Е.Роцин, А.В.Роцин // В кн.: Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV международной конференции, часть 1. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013. – с. 13–21.

121. Роцин В.Е. Физика химических реакций окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // В кн.: Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): труды международной научно-технической конференции. С-Пб.: Изд-во Политехн. университета, 2013. – с. 225–231.

122. Краткая химическая энциклопедия / – М.: Советская энциклопедия, 1963. – том 2. –1086 с.

123. Брындин С.А. Оценка возможности совместного введения оксида магния в шлак и свежеевосстановленного железа в металлический расплав / С.А. Брындин, С.П. Салихов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – том 13. – № 1. – с. 179–181.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.1



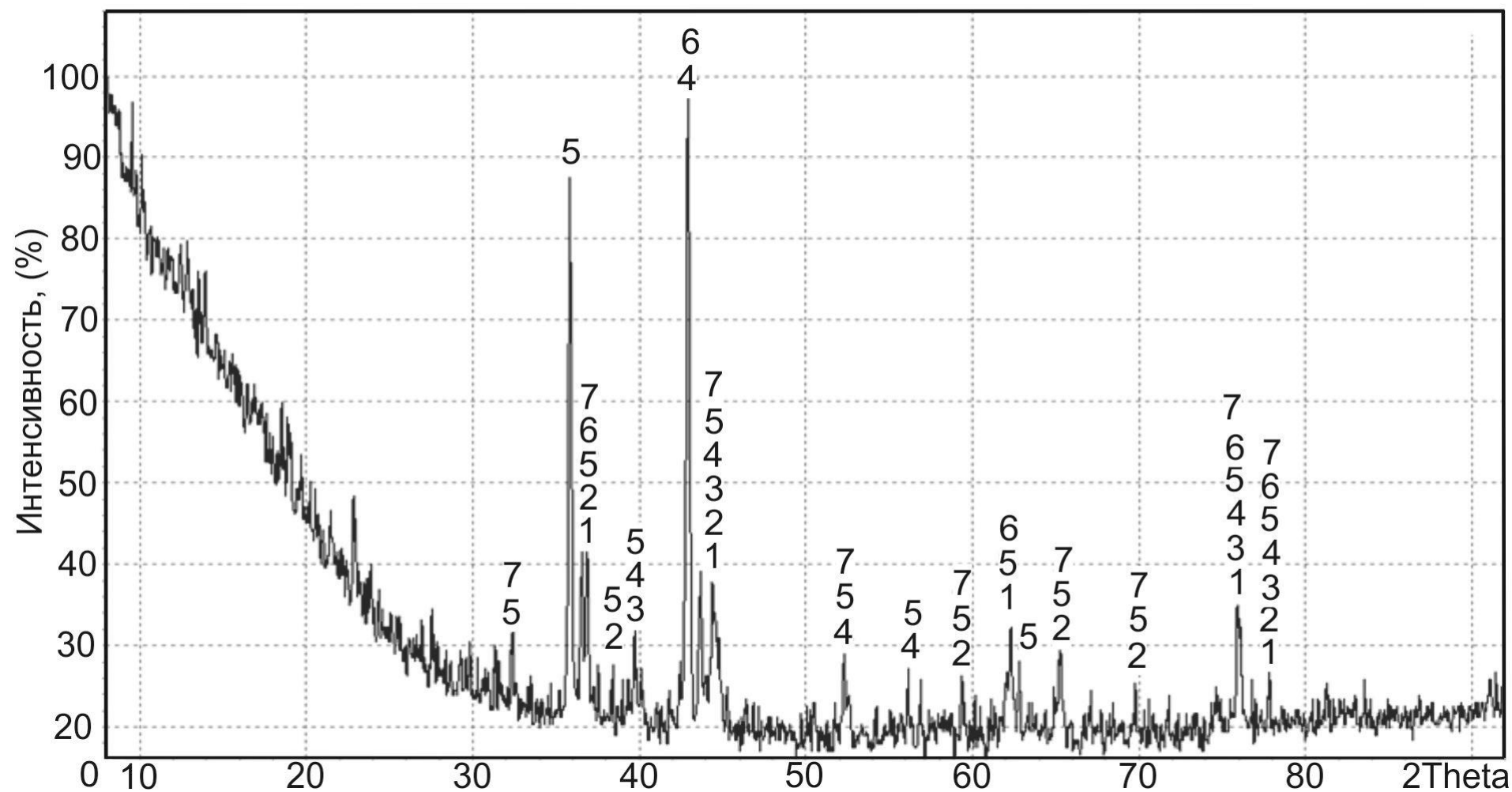
1 - FeCr; 2 - $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$; 3 - MgAl_2O_4 ; 4 - MgSiO_3 ; 5 - MgCr_2O_4 ; 6 - Mg_2SiO_4

Рентгенограмма продуктов хромовых руд после восстановительной выдержки 1400°C, выдержки 3 часа

ТАБЛИЦА П.2.1

Расшифровка рентгенограммы образца после восстановительного
обжига 1400°C, время выдержки 3 часа

Образец		Mg ₂ SiO ₄ [74-1676]		(Cr,Fe) ₇ C ₃ [5-720]		FeCr [41-1466]		MgAl ₂ O ₄ [82-2424]		MgSiO ₃ [84-653]		MgCr ₂ O ₄ [22-1148]	
d/a	I	d/a	I	d/a	d/a	d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I
2,76	15,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,76	20
2,51	18,15	2,52	164	—	—	—	—	—	—	2,51	59	—	—
2,46	25,04	2,45	374	—	—	—	—	—	—	2,46	289	—	—
2,28	22,59	—	—	—	—	—	—	—	—	2,27	15	2,28	20
2,11	47,21	—	—	2,12	60	—	—	—	—	2,11	284	2,10	40
2,03	100,0	2,04	951	2,03	40	2,02	100	2,02	549	2,02	35	2,03	20
1,80	22,19	—	—	1,81	100	—	—	—	—	1,79	50	—	—
1,74	30,32	1,75	36	1,74	60	—	—	—	—	1,73	77	—	—
1,43	21,87	—	—	—	—	1,43	10	1,42	634	1,43	6	1,43	60
1,34	12,23	1,33	24	1,35	20	—	—	0,34	2	1,34	8	—	—
1,20	16,68	1,20	20	1,20	60	—	—	1,21	55	1,20	50	—	—
1,18	16,79	1,18	40	—	—	—	—	—	—	1,18	39	—	—
1,16	20,13	1,16	62	1,16	60	1,16	100	1,16	55	—	—	—	—



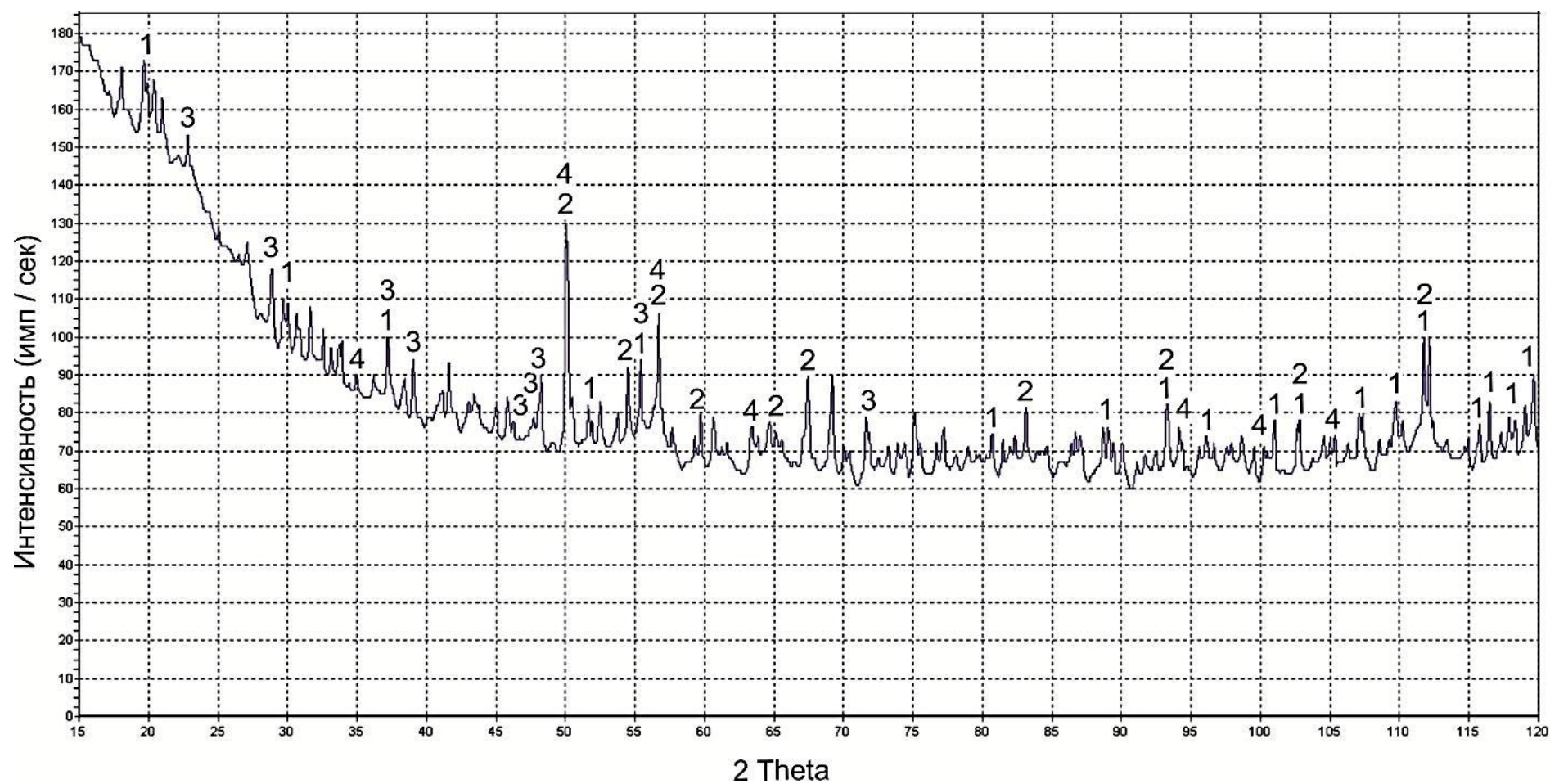
1 – $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$; 2 - MgAl_2O_4 ; 3 - Cr_3Si ; 4 – FeCr ; 5 - Mg_2SiO_4 ; 6 – MgO ; 7 - FeSi_2

Рентгенограмма продуктов хромовых руд после восстановительной выдержки 1500°C , выдержки 3 часа

ТАБЛИЦА П.2.2

Расшифровка рентгенограммы образца после восстановительного обжига 1500°С, выдержки 3 часа

Образец		(Cr,Fe) ₂₃ C ₆ [78-1502]		MgAl ₂ O ₄ [82-2424]		Cr ₃ Si [7-186]		FeCr [5-708]		Mg ₂ SiO ₄ [34-189]		MgO [77-2364]		FeSi ₂ [74-1285]	
d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I
2,76	10,19	—	—	—	—	—	—	—	—	2,76	652	—	—	2,76	2
2,50	85,73	—	—	—	—	—	—	—	—	2,51	811	—	—	—	—
2,45	25,36	—	—	—	—	—	—	—	—	2,45	999	—	—	2,46	138
2,43	23,29	2,43	9	2,43	999	—	—	—	—	—	—	2,43	115	—	—
2,34	4,88	—	—	2,33	9	—	—	—	—	2,34	134	—	—	—	—
2,26	12,5	—	—	—	—	2,27	25	2,26	10	2,26	426	—	—	—	—
2,10	100	—	—	—	—	—	—	2,12	100	—	—	2,1	999	—	—
2,07	27	—	—	—	—	—	—	2,06	80	—	—	—	—	2,08	65
2,03	29,43	2,04	999	2,02	549	2,03	100	—	—	2,03	45	—	—	—	—
1,74	12,81	—	—	—	—	—	—	1,75	10	1,74	626	—	—	1,74	76
1,63	9,9	—	—	—	—	—	—	1,63	1	1,63	130	—	—	1,64	121
1,55	8,08	—	—	1,55	84	—	—	—	—	1,56	76	—	—	1,54	66
1,48	14,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,48	451	—	—
1,47	9,48	—	—	—	—	—	—	—	—	1,47	373	—	—	—	—
1,42	12,95	—	—	1,42	634	—	—	—	—	1,41	5	—	—	1,42	65
1,34	6,73	—	—	1,34	2	—	—	—	—	1,34	140	—	—	1,34	11
1,25	21,6	1,24	154	1,23	86	1,26	12	1,25	10	1,25	24	1,26	50	1,25	18
1,22	6,02	1,22	91	—	—	1,21	20	1,22	20	1,22	11	1,21	110	1,22	8



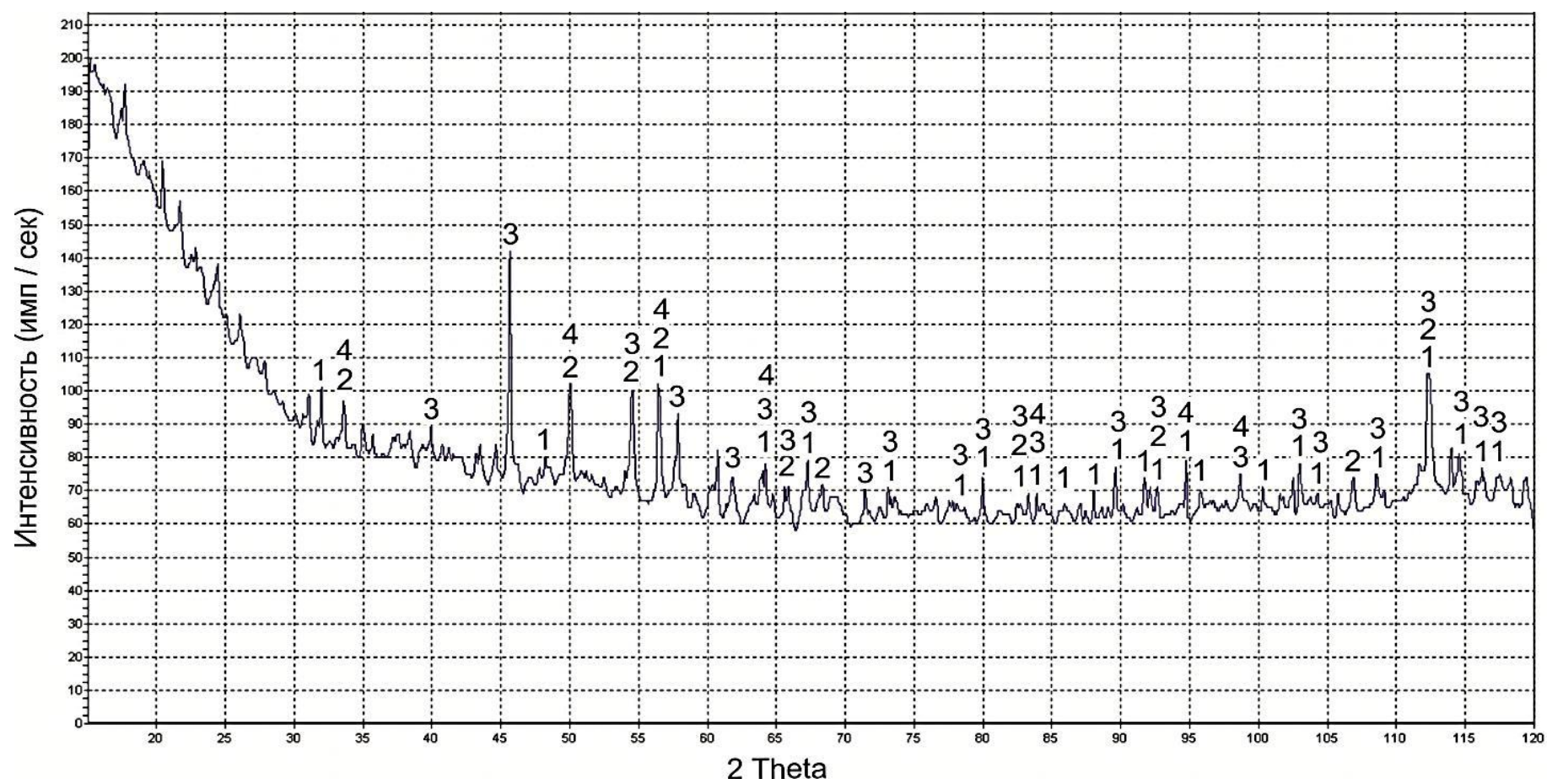
1 – $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$; 2 – $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$; 3 – Cr_3Si ; 4 – FeSi_2

Рентгенограмма металла после разделения продуктов (1400°C, 1 часа)

ТАБЛИЦА П.4.1

Расшифровка рентгенограммы расшифровки образца металла после жидкофазного разделения
продуктов 1400°C, время выдержки 1 час

Образец		(Cr,Fe) ₂₃ C ₆ [78-1501]		(Cr,Fe) ₇ C ₃ [5-720]		Cr ₃ Si [7-186]		FeSi ₂ [71-642]	
d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I
2,28	100,0	—	—	—	—	2,27	25	—	—
2,18	22,73	2,16	293	—	—	—	—	—	—
2,11	40,91	—	—	2,12	60	—	—	2,11	8
2,08	40,91	—	—	—	—	—	—	2,08	1
2,04	59,09	2,04	999	2,04	100	2,03	100	—	—
1,55	22,73	—	—	—	—	—	—	1,56	12
1,49	22,73	1,48	8	—	—	—	—	1,50	16
1,45	36,36	—	—	1,46	20	1,44	6	1,45	27
1,38	27,27	1,38	2	—	—	—	—	—	—
1,33	36,36	1,32	35	1,35	20	—	—	1,34	51
1,30	22,73	1,29	1	—	—	1,31	10	1,30	2
1,25	27,27	1,25	156	—	—	1,26	12	1,25	1
1,23	31,82	1,22	93	—	—	—	—	1,23	51
1,20	27,27	1,21	3	1,20	60	1,21	20	1,20	66
1,18	31,82	1,18	38	—	—	—	—	1,18	4
1,16	59,09	1,16	49	1,16	60	—	—	1,16	16
1,14	22,73	1,15	5	—	—	—	—	1,14	30
1,13	27,27	1,13	5	—	—	1,13	6	1,13	32



1 – $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$; 2 – $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$; 3 – FeSi_2 ; 4 – Cr_3Si

Рентгенограмма металла после разделения продуктов (1400°C, 3 часа)

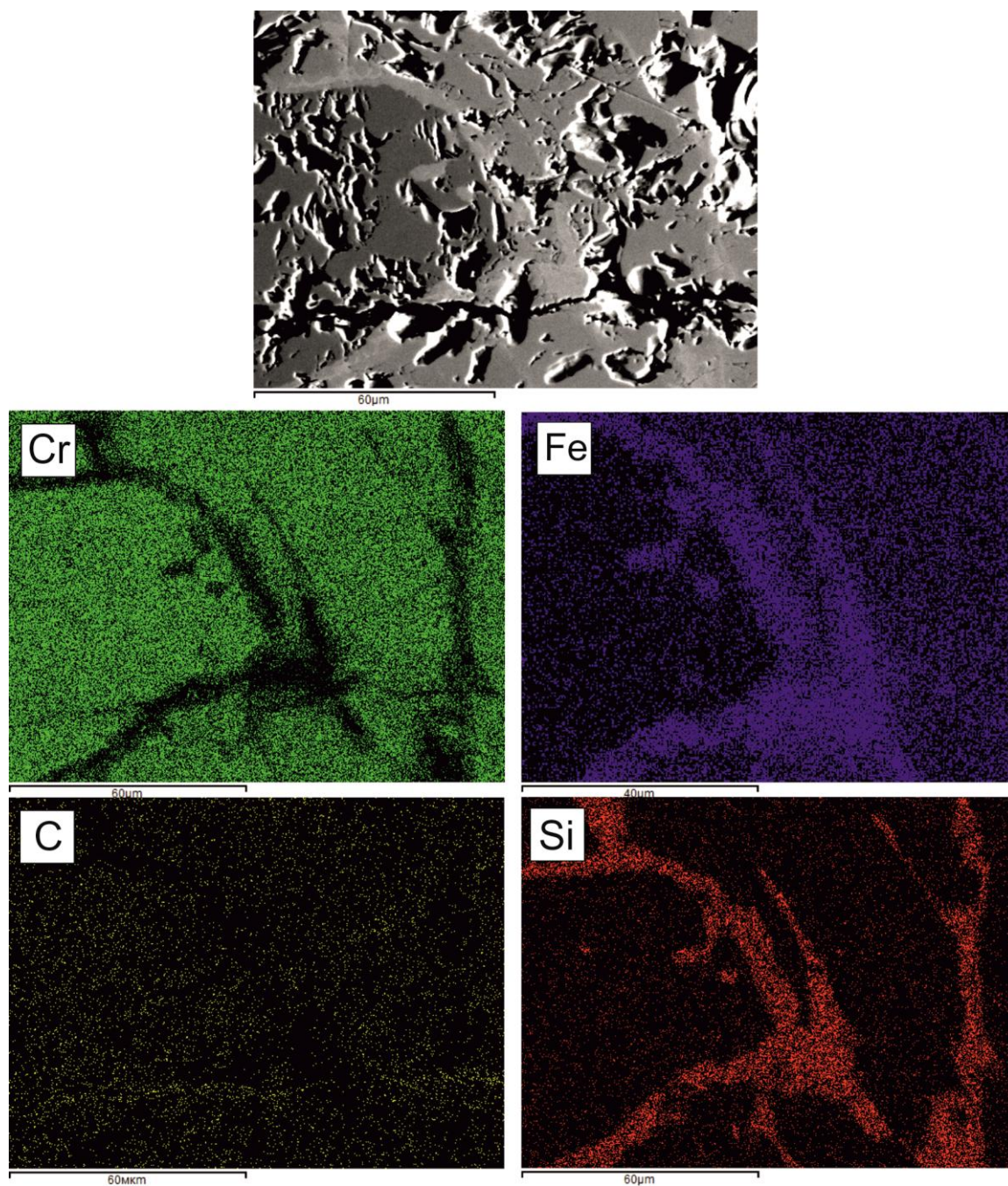
ТАБЛИЦА П.4.2

Расшифровка рентгенограммы образца металла после жидкофазного разделения
продуктов 1400°C, время выдержки 3 часа

Образец		(Cr,Fe) ₂₃ C ₆ [78-1500]		(Cr,Fe) ₇ C ₃ [5-720]		Cr ₃ Si [7-186]		FeSi ₂ [71-642]	
d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I	d/a	I
3,22	12,50	—	—	—	—	3,22	14	—	—
2,36	16,67	2,38	232	—	—	—	—	—	—
2,29	50,0	—	—	2,30	40	—	—	—	—
2,11	45,83	—	—	2,12	60	—	—	2,11	8
2,04	45,83	2,04	999	2,04	100	2,03	100	—	—
1,88	29,17	1,88	212	—	—	—	—	1,89	221
1,85	29,17	—	—	—	—	1,86	50	1,85	199
1,82	25,0	—	—	1,81	60	—	—	1,82	57
1,80	16,67	1,79	246	—	—	—	—	1,81	230
1,78	16,67	1,77	127	—	—	—	—	—	—
1,74	25,0	—	—	1,74	60	—	—	1,74	92
1,62	16,67	1,62	31	—	—	—	—	1,62	60
1,53	15,40	1,53	1	—	—	—	—	1,53	10
1,50	20,83	1,49	7	—	—	—	—	1,51	32
1,48	12,50	1,47	6	—	—	—	—	1,48	16
1,46	10,50	—	—	1,46	20	—	—	1,45	16
1,44	11,54	—	—	—	—	1,44	6	1,43	3
1,36	12,50	—	—	1,35	20	—	—	1,36	36

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.3

Картограмма структуры углеродистого феррохрома
после жидкофазного разделения металлизированных продуктов



ПРИЛОЖЕНИЕ 5



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
д.т.н., профессор
А.А. Радионов
« 02 » июля 2017 г.

АКТ

внедрения результатов кандидатской диссертационной работы Ахметова Кайрата Телектесовича в учебный процесс

Настоящий акт подтверждает использование в учебном процессе результатов кандидатской диссертационной работы К.Т. Ахметовым, выполненной на тему «Процессы восстановления металлов и образования карбидов при предварительной металлизации богатых хромовых руд».

Представленные в диссертационной работе материалы по механизму и последовательности восстановления металлов из комплексных оксидов богатых хромовых руд используется в курсе лекций по дисциплине «Металлургия ферросплавов», входящий в учебный план подготовки студентов, обучающихся по направлению 22.03.02 – «Металлургия (бакалавр)», и включены в курс лекций дисциплины «Механизм и кинетика восстановления элементов из оксидов», обучающихся по направлению 22.03.02 – Metallurgy (магистр) Южно-Уральского государственного университета (НИУ).

Декан факультета материаловедения
и металлургических технологий
К.Т.Н., доцент

М.А. Иванов

Заведующий кафедрой
пиromеталлургических и литейных
технологий д.т.н., профессор

Б.А. Кулаков