

МЕТАЛЛУРГИЯ

МРНТИ 53.01.91

К.Т. Ахметов¹, В.Е. Роцин²

¹Актюбинский государственный университет им. К. Жубанова,
г. Актобе, Казахстан

²Южно-Уральский государственный университет,
г. Челябинск, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ВОССТАНОВЛЕННЫХ ХРОМОВЫХ РУД

Аннотация. Разработаны способы жидкофазного разделения продуктов селективно восстановленных металлов из различных материалов, т.е. шламов от медеплавильного производства, титаномагнетитовых концентратов, а также богатых хромовых руд Кемпирсайского месторождения. В полученных продуктах после восстановительного обжига исходных хромовых руд, с последующим проплавлением в печи имелись образования 2-х фаз, с четко выраженными границами "металл - шлак". В шлаковой фазе после разделения остаточное содержание Cr_2O_3 составило $\sim 2,5\%$. Металлическая фаза представлена в основном углеродистым феррохромом переменного состава по железу и хрому в структуре $(Cr_xFe_y)_{23}C_6$ совместно с силицидами железа $FeSi_2$ и хрома Cr_3Si . Эксперименты подтвердили возможность переработки богатых хромовых руд мелкой фракции путем твердофазного восстановления с последующей выплавкой в электродуговых печах, которое снижает расход не только высококачественных металлургических восстановителей, электроэнергии, но главным образом уменьшает загрязнение окружающей среды.

Ключевые слова: хромовая руда, шлак, переработка руды, металлургия.



Түйіндеме. Металлургия және құю өндірісі кафедрасында әр түрлі материалдардан іріктемелі қайта қолданылған металлдар өнімін - мыс қорыту өндірісінен шламдар, титан-магнетитті концентраттары, сондай-ақ кемпирсай кен орнындағы хромды кендерді сұйық қалпында белу тәсілдері жасалды. Хромды кендерді қайта қалпына келтіру барысындағы күйдіруден

кейін пеште балқытылған өнімнен нақты екі кезеңнің – металл мен шлақтың пайда болғаны байқалды. Шлақты кезеңдегі бөлуден кейінгі Cr_2O_3 қалған құрамы $\sim 2,5\%$ -ды құрады. Металлдық кезең FeSi_2 темірден және Cr_3Si хромнан шақпақ тасты жыныстармен бірге $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_{y/23}\text{C}_6$ құрамындағы темір мен хром бойынша ауыспалы құрамдағы көміртекті феррохром түрінде көрінді. Ғылыми тәжірибелер хромға бай кендерді ұсақ фракцияда жоғары сапалы металлургиялық қалпына келтіру шығындарын, электр қуатының үлес шығынын азайтып қана қоймай, сонымен қатар қоршаған ортаға түсетін экологиялық салмақты азайтатын электр пештерінде балқыту арқылы қатаң фазалық қайта қалпына келтіру жолымен өндіру мүмкіндігін дәлелдеді.

Түйінді сөздер: хром кені, шлам, кен өңдеу, металлургия.



Abstract. Methods of liquid-phase separation of products of selectively reduced metals from various materials – sludges from copper smelting production of titanomagnetite concentrate and rich chrome ores of the Kempirsai deposit were developed at the chair of metallurgy and foundry production. Products after reductive roasting of initial of chrome ores with following melting in the furnace showed the formation of two phases with distinct boundaries – metal and slag. The slag phase after separation of the residual content of Cr_2O_3 was about 2.5 %. The metal phase consists mainly of carbon ferrochrome variable composition of iron and chromium in the structure $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_{y/23}\text{C}_6$ together FeSi_2 iron silicide and chromium Cr_3Si . Experiments confirmed the possibility to recycle the rich chrome ore of fine fractions by solid-phase reduction with following smelting in an electric arc furnace, which reduces the cost not only in high-quality metallurgical reductants, specific energy consumption, but mainly reduces environmental burden on the environment.

Key words: chrome ore, sludge, ore processing and metallurgy.

Введение. При добыче и обогащении хромовых руд обрывается много (50 % и более всей добытой руды) рудной мелочи, не соответствующей требованиям классической технологии производства феррохрома. Часть этой мелочи используют в производстве хромитового агломерата [1], а наиболее мелкая фракция размером менее 0,3 мм направляется в отвал. При этом эти хвосты обогащения содержат до 30-5 % Cr_2O_3 [2]. Хромшпинелиды и вмещающие породы кемпирсайской руды, которые представлены в основном серпентинитом ($3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$), переходящим при обжиге в форстерит $2\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, имеют температуру

плавления $\sim 1900^{\circ}\text{C}$, но для получения из рудной мелочи прочного агломерата спекание необходимо проводить при температуре $1400...1500^{\circ}\text{C}$ и выше. Для снижения температуры спекания в шихту агломерата вводят флюсующие добавки. В качестве наиболее широко используемых флюсов служат материалы, содержащие кремний и алюминий.

Учитывая высокое содержание хрома в хвостах обогащения, их целесообразно использовать для дальнейшей переработки с целью извлечения этого элемента. Это становится возможным после окускования дисперсных частиц и их металлизации. В частности, предварительное восстановление металлов из хромовой руды с 1977 г. осуществляется на заводе ферросплавов "Xstrata Allows" в Лидинбурге (ЮАР) [3,4]. По аналогии с предвосстановлением железа в железных рудах предварительную металлизацию проводят в рудоугольных окатышах или брикетах, используя в качестве восстановителя углерод кокса или угля. При этом в состав брикетов помимо связующих материалов, например бентонита, также вводят флюсующие добавки, в частности, боратовую руду или тонкоразмолотый базальт [1].

В начале 1980-х гг. фирмами "Mintek" и "Middelburg Steel & Alloys" (ЮАР) разработан процесс производства феррохрома в открытой (типа сталеплавильной) рудовосстановительной печи постоянного тока с целью плавления неподготовленной хромитовой рудной мелочи. На начальном этапе рудную мелочь в виде частиц размером примерно 2 мм загружали на поверхность расплава через полый электрод. Однако в конце 90-х гг. после специально проведенных сравнительных испытаний подачи шихты через полый электрод и отверстие в своде фирма "Mintek" сделала заключение об отсутствии особых преимуществ использования полых электродов. Следует отметить, что небольшое увеличение выноса пыли при загрузке через сводовое отверстие вполне компенсируется снижением стоимости изготовления сплошных электродов по сравнению с полыми электродами и упрощением системы подачи шихты [5].

Успешный опыт переработки неподготовленной рудной мелочи на предприятиях фирмы "Mintek" предполагается исполь-

зовать на Актюбинском заводе ферросплавов. В 2014 г. на этом предприятии построен плавильный цех № 4 с 4-мя рудоплавильными печами постоянного тока мощностью по 80 МВА каждая для извлечения хрома и железа из неподготовленной мелкой руды, подаваемой через сводовое отверстие [6]. Предварительная металлизация с применением коксовой мелочи позволяет достигать степени восстановления железа до 90 % и хрома – до 50 %. При этом идет снижение расхода электроэнергии с 3,9 до 2,4 МВт·ч/т, т. е. примерно на 40 % [7]. Несомненно, возможность металлизации рудной мелочи с целью извлечения металла плавлением в рудоплавильных печах является ценным опытом для любого металлургического предприятия.

Цель работы – экспериментальное исследование возможности получения углеродистого феррохрома методом жидкофазного разделения продуктов после восстановительного обжига офлюсованных хромовых руд кварцитом.

Методика экспериментов. Эксперименты по жидкофазному разделению проводили в 2 этапа. На первом этапе осуществляли твердофазное восстановление металлов из оксидов хромовых руд, на втором – жидкофазное разделение продуктов после восстановительного обжига. Исходные хромовые руды размером 1-2 мм равномерно перемешивали с жидким стеклом с водой в количестве ~7 % и обкатывали рудные частички тонкомолотым кварцитом (0-0,063 мм) для создания кварцевой оболочки (рис. 1).



Рис. 1. Офлюсованные порошки хромовых руд

Полученные офлюсованные материалы высушивали естественной сушкой и подвергали твердофазному восстановлению при различных соотношениях и параметрах экспериментов. Состав офлюсованного материала приведен в табл.1. В качестве восстановителя использовали тощие энергетические угли раз-

Таблица 1

Состав исходных материалов и параметры экспериментов

Образец	Параметры экспериментов		Хромовая руда		Кварцит		Жидкое стекло + вода
	температура, °С	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

мером 0,16-0,32 мм. Материалы равномерно перемешивали, засыпали в графитовый тигель и помещали в рабочую зону печи Таммана. Эксперименты проводили при одной и той же температуре (1400 °С) с различным временем выдержки (60 и 180 мин.). Температуру внутри реакционной смеси контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20 (рис. 2).

Тигли с реакционной смесью охлаждали до комнатной температуры вместе с печью. Полученные продукты после восстановительного обжига отделяли рассевом от остаточного восстановителя и засыпали в корундовый тигель для полного расплавления образца. Эксперименты по разделению проводили для всех 3-х образцов при одинаковых условиях 1850 °С с выдержкой 4 мин. В общей сложности были проведены 24 эксперимента, из них 12 – по твердофазному восстановлению и 12 – по жидкофазному разделению. Полученные образцы шлака и металла заливали в эпоксидную смолу для изготовления микрошлифов (рис. 3). Шлифы изучали на оптических и электронных сканирующих микроскопах JSM-6560LV с волновыми и энер-

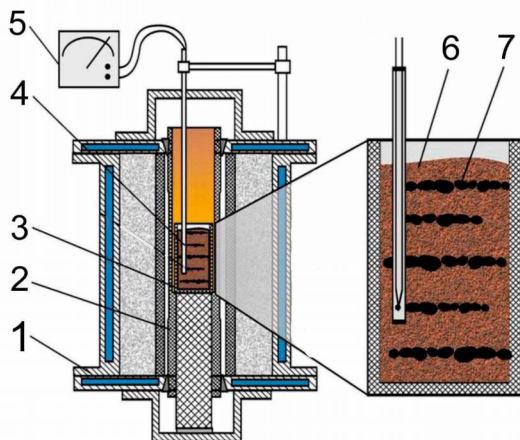


Рис. 2. Экспериментальная установка: 1 – печь Таммана; 2 – нагреватель; 3 – графитовый тигель; 4 – термопара; 5 – мультиметр; 6 – офлюсованные порошки хромовых руд; 7 – уголь

годисперсионным анализаторами. Параллельно образцы металла подвергали рентгенофазному исследованию на дифрактометре ДРОН-4.

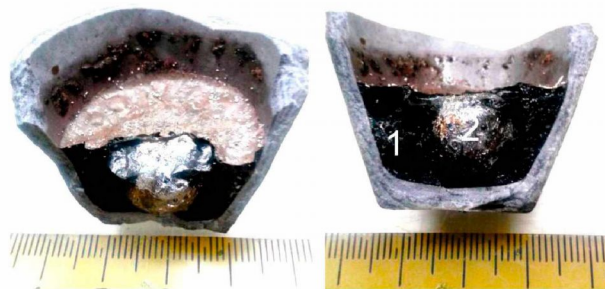


Рис. 3. Вид образцов после жидкофазного разделения: 1 – шлак; 2 – металл

Состав исходных материалов. В экспериментах использовались хромовые руды Кемпирсайского месторождения. Химический состав руды, вес. %: Cr_2O_3 – 51,0; Al_2O_3 – 7,2; CaO –

0,40; SiO_2 – 7,0; MgO – 19,16; FeO – 12,2; P – 0,033; S – 0,032.

В качестве флюсующего материала использовался кремнезем в составе, вес., %: SiO_2 – 99,4; Al_2O_3 – 0,14; Fe_2O_3 – 0,26; MgO – 0,03; TiO_2 – 0,01; Na_2O – 0,02.

Результаты экспериментов. Установлено, что по двухстадийной схеме "твердофазное восстановление – жидкофазное разделение" выход металла зависит от параметров процесса температуры и времени выдержки на стадии твердофазного восстановления. Выяснилось, что с увеличением изотермического показателя времени выдержки в процессе твердофазного восстановления в течение 1-го, 2-х и 3-х ч конечный выход металла из 30 г исходной хромовой руды составил 31, 38 и 43 %. Степень извлечения хрома с железом после жидкофазного разделения составила в среднем 78, 89 и 95 % (рис. 4).

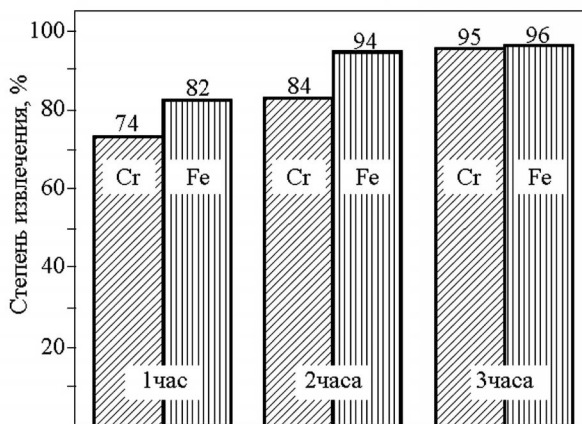


Рис. 4. Степень извлечения металлов с использованием двухстадийного процесса при разной продолжительности восстановительного обжига

Металл, полученный при разделении продукта с температурой 1400 °С в течение 1-го, 2-х и 3 ч рентгеноспектральным методом анализа образует карбиды феррохрома в 2-х модификациях: $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ и $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ (рис. 5). При этом обнаруживает-

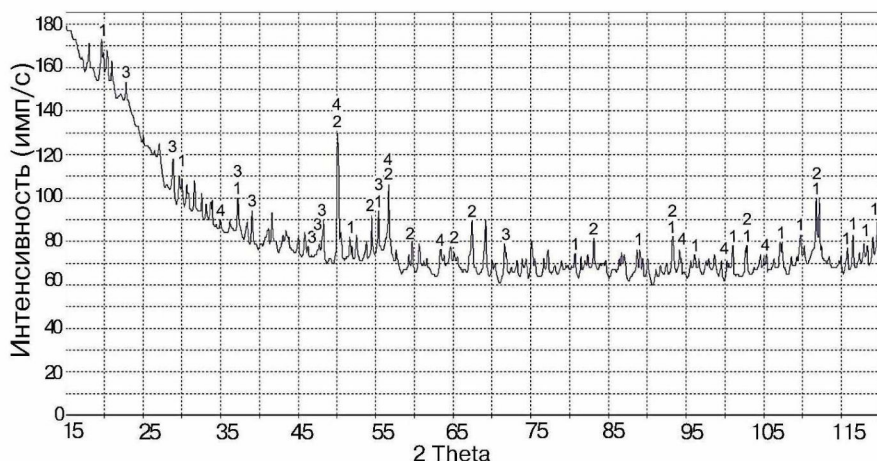
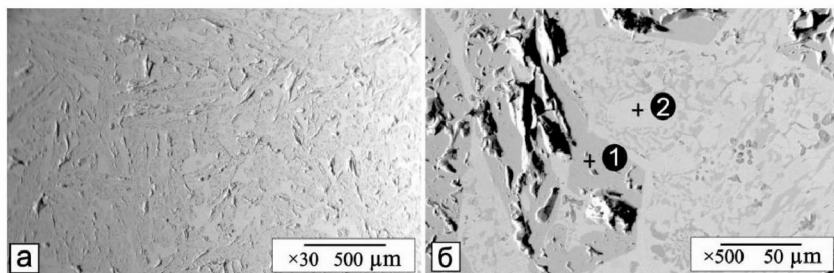


Рис. 5. Рентгенограмма углеродистого феррохрома после разделения продукта 1400-1 ч: 1 – $(Cr, Fe)_{23}C_6$ [Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 78-1501)]; 2 – $(Cr, Fe)_3C_2$ [Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 5-720)]; 3 – $FeSi_2$ [Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 74-1285)]; 4 – Cr_3Si [Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 7-186)]

ся, что при разделении продуктов в течение 1 ч выдержки в карбидной фазе образуется ~21 % Fe (рис. 6, точка 1). В результате увеличения выдержки до 2-х ч в карбидной фазе выявляется понижение Fe до ~16 % (рис. 7, точка 1), а при разделении продуктов 3-часовой выдержки ~3 % Fe (рис. 8, точка 2).



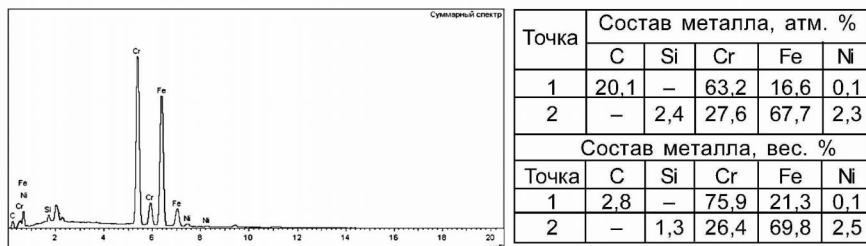


Рис. 6. Углеродистый феррохром после жидкофазного разделения продуктов после восстановительного обжига при 1400 °С, 1 ч выдержки: (а) общий вид $\times 100$; (б) вид при $\times 500$

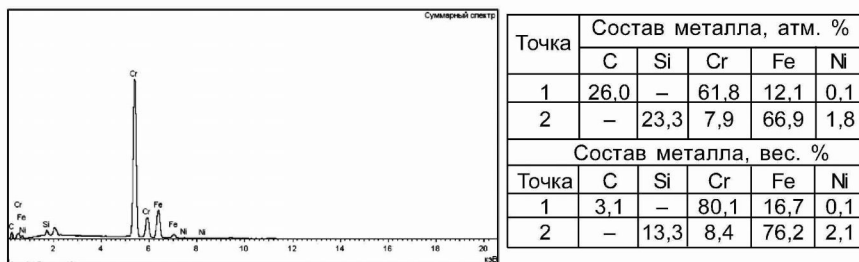
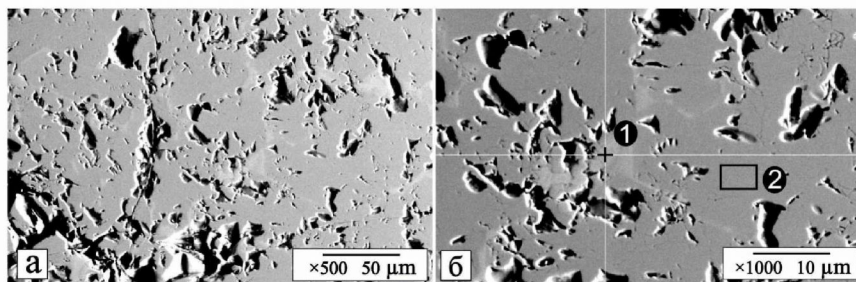


Рис. 7 Углеродистый феррохром после жидкофазного разделения продуктов после восстановительного обжига при 1400 °С, 2 ч выдержки: (а) общий вид $\times 100$; (б) вид при $\times 1000$

Помимо основных карбидных фаз рентгеноструктурным методом анализа выявлены силициды металла FeSi_2 и Cr_3Si (см. рис. 5 и рис. 6). В процессе твердофазного восстановления времени выдержки до 1 ч с последующим разделением в металлической фазе силицида металла обнаруживается фиксированное количество $\sim 1\%$ Si (рис. 7, точка 2).

С увеличением времени выдержки до 2-х и 3-х ч, в конечном металле количественное содержание силицида фаз уменьшается с увеличением в нем содержания кремния до $\sim 13\%$ Si (рис. 8, точка 2) и $\sim 24\%$ Si.

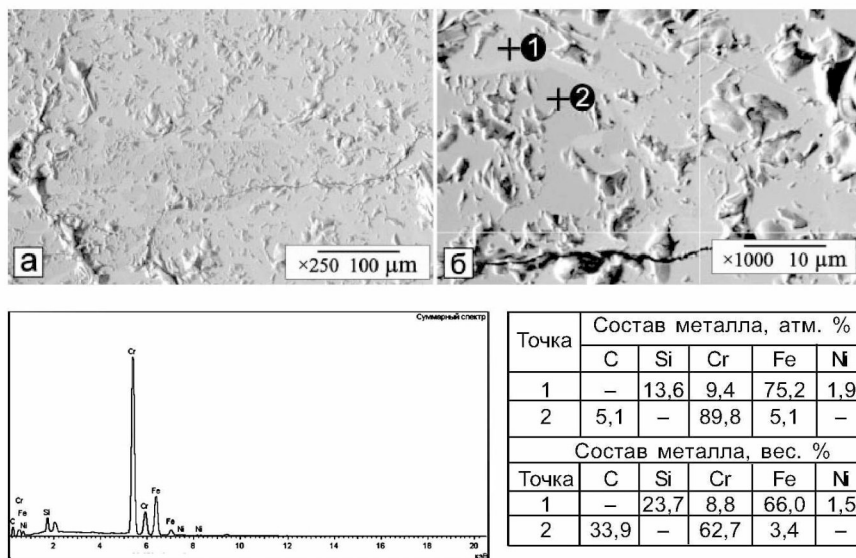


Рис. 8. Углеродистый феррохром после жидкофазного разделения продуктов после восстановительного обжига при 1400 °С, 3 ч выдержки: (а) общий вид $\times 100$; (б) вид при $\times 1000$

Таблица 2

**Состав шлака после жидкофазного разделения
восстановительного обжига 1400 °С, 1 ч**

Образец 1400-1	Состав шлака, вес. %					
	Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Сумма
1	13,64	1,85	37,71	26,39	20,41	100
2	13,27	0,62	38,21	27,20	20,70	100
3	12,29	2,79	39,50	23,72	21,69	100
4	15,36	2,15	35,41	28,26	18,83	100
Средний	13,64	1,85	37,71	26,39	20,41	100

Таблица 3

**Состав шлака после жидкофазного разделения
восстановительного обжига 1400 °С, 2 ч**

Образец	Состав шлака, вес. %					
	Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Сумма
1	9,12	1,24	37,19	30,89	21,57	100
2	9,09	0,34	36,75	28,72	25,11	100
3	6,04	0,05	40,14	32,88	20,88	100
4	8,08	0,54	38,03	30,83	22,52	100
Средний	7,85	0,53	38,48	30,21	22,53	100

Таблица 4

**Состав шлака после жидкофазного разделения
восстановительного обжига 1400 °С, 3 ч**

Образец	Состав шлака, вес. %					
	Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Сумма
1	3,81	0,62	35,94	32,59	27,04	100
2	2,31	0,28	27,09	25,93	44,39	100
3	0,94	–	35,1	36,28	27,68	100
4	3,41	0,54	34,04	36,07	25,94	100
Средний	2,50	0,48	33,04	32,71	31,26	100

Обсуждение результатов. На основании экспериментальных данных выявлена возможность перерабатывать мелочь хромовых руд Кемпирсайских месторождений размером 1-3 мм по двухстадийной технологии:

I стадия – предварительное восстановление в трубчатых, шахтных печах при относительно невысокой температуре 1400 °С; дальнейшее расплавление в рудовосстановительной печи при температуре 1800 °С.

II стадия – эксперименты показали, что с увеличением времени выдержки при одной и той же температуре степень извлечения металла в процессе жидкофазного разделения увеличивается. Увеличение выхода сплава обусловлено повышением восстановления не только железа, но и хрома, получаемого при твердофазном карботермическом процессе, приводящим к уменьшению соотношений Fe/Cr, т.е. изменяется состав шлака, обогащенного трудновосстанавливаемыми элементами, такими, как магний, алюминий. Использование флюса в качестве мелкодисперсной пыли, нанесенной на поверхность рудных частичек, обеспечивает благоприятные условия для процесса восстановления металлов и процессов спекания с трудно-останавливаемыми компонентами, понижающими температуру плавления шлаков и способствующими шлакообразованию на этапе жидкофазного разделения.

Оптимальным условием является добавка 10 % кремнезема для заданных составов шлака, температуры плавления и вязкости. Добавка свыше 10 % кремнезема вызывает понижение температуры плавления шлака, который становится жидкотекучим, металл прогревается недостаточно и насыщается огромным количеством кремния. При добавке менее 10 % кремнезёма происходит недостаточно полное восстановление металлов из оксидов. При этом резко повышается температура плавления шлака и он становится вязким, что в целом затрудняет процесс разделения металла от шлака и требует сверхвысоких температур.

Анализируя состав шлака (табл. 2-4), можно заключить, что наиболее оптимальным условием является использование продуктов 3-часовой выдержки, в котором остаточное содержание оксида хрома в шлаковой фазе после разделения составляет ~2,5 % со степенью восстановления ~95 % Cr. Материальный баланс выплавки углеродистого феррохрома представлен в табл. 5.

В процессе работы можно изменять параметры восстановления, при этом либо сокращать время выдержки, увеличивая температуру, либо уменьшать температуру увеличивая время выдержки процесса. В нашем случае оптимальными параметрами являются: температура 1400 °С и 3 ч выдержки для размеров рудных частичек 1-2 мм.

На основании полученных экспериментальных данных предложена двухстадийная схема переработки мелочи хромовой руды (0-3 мм) – предварительное восстановление с последующим выплавкой в рудно-термической печи (рис. 9).

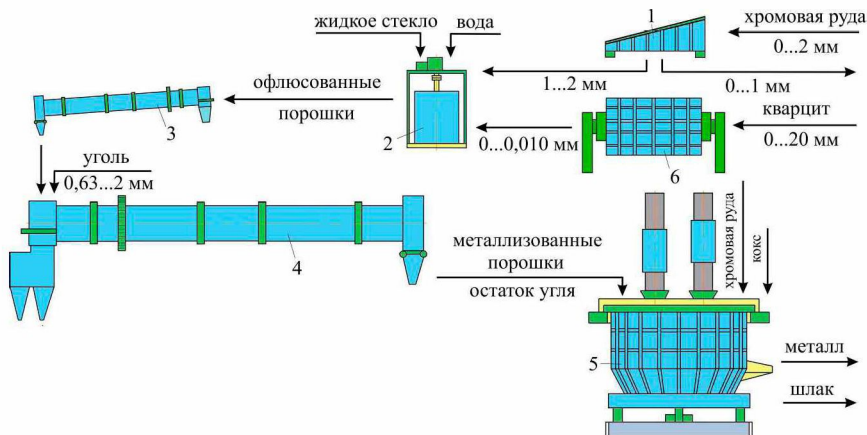


Рис. 9. Технологическая схема получения углеродистого феррохрома с использованием неукускованной мелочи хромовых руд: 1 – грохот; 2 – мешалка; 3 – сушильная печь; 4 – обжиговая трубчатая печь; 5 – РВП; 6 – мельница

Данная технологическая схема предусматривает утилизацию неокускованной исходной мелочи с разделением в двух фракциях 0-1 мм и 1-2 мм грохочением (1). Фракция менее 1 мм может быть поставлена на производство окатышей или брикетов. Разделенная рудная мелочь далее поставляется на мешалку (2), где на начальном этапе после загрузки предварительно добавляются смесь жидкого стекла с водой в количестве 5-7 % от массы руды. После получения однородной увлажненной массы частиц добавляется тонкомолотый кварцит в количестве 10 %. Полученные офлюсованные порошки высушиваются в трубчатой печи (3) и загружаются в трубчатую обжиговую печь (4) вместе с восстановителем угля. Параметры твердофазного восстановления могут варьироваться от 60 до 180 мин. при температуре 1400-1450 °С. Выгружаемые металлизированные порошки хромовых руд вместе с остаточным углем (большая часть золы) загружаются в печные карманы в рудовосстановительную печь (5). Помимо улучшения газопроницаемости печи, вместе с металлизированными порошками может быть добавлена кусковая руда, окатыши или брикеты, поставляемые с горно-обогажительных комбинатов.

В результате предложенной схемы получения углеродистого феррохрома с использованием неокускованной мелочи хромовых руд можно решать сразу несколько задач:

- утилизировать хромовые руды размером 0-2 мм без предварительного их окускования, что приведёт к сокращению энергозатрат в горно-обогажительной промышленности и снижению загрязняющей нагрузки на окружающую среду;
- частично заменить дорогостоящие восстановители – кокс и антрацит, употребляемые в процессе выплавки углеродистого феррохрома;
- снизить удельный расход электроэнергии и при этом увеличить производительность печи.

Выводы. Использование двухстадийной схемы переработки хромовых руд Кемпирсайского массива типа "твердофазное восстановление – жидкофазное разделение" является технически

возможным. Установлены количественные характеристики выхода металла и шлака в процессе жидкофазного разделения и их зависимость от параметров твердофазного восстановления. Выявлено, что оптимальными условиями извлечения металла при жидкофазном разделении являются продукты восстановления с 1-3-часовой выдержкой и температурой 1400 °С. Предложенный способ можно применять при производстве углеродистого феррохрома с использованием дешевого вида восстановителя - угля, который значительно снижает удельный расход электроэнергии, уменьшает нагрузку на трансформаторы и увеличивает производительность ферросплавной печи.

Список литературы

1 Akberdin A.A., Kim A.S., Akberdin R.A. Agglomeration of refractory chromite ore // The Thirteenth International Ferroalloys Congress. – Almaty, Kazakhstan, 2013. – P. 1-4.

2 Чернобровин В.П., Рощин В.Е., Спирина Т.П., Чернобровина М.В. Экстракция черных металлов из техногенного сырья: учеб. пособие. – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2013. – 173 с.

3 Naiker O., Riley T. Xstrata Alloys in Profile // Southern African Pyrometallurgy, S.A.I.M.M. – 2006. – 297. – 306 p.

4 Naiker O. Development and advantages Xstrata Premus process // XI International Ferroalloys Congress. – New-Deli, India, 2007. – P. 113-119.

5 Geldenhuys I.J. Aspects of DC chromite smelting at MINTEK // An overview (PLENARE) The Thirteenth International Ferroalloys Congress. – Almaty, Kazakhstan, 2013. – P. 31-47.

6 Едильбаев И.Б. Синтек. – Алматы, ООО Luxe Media Publishing, 2014. – 162 с.

7 Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barcza N.A. Pre-Reduction and Smelting Characteristics of Kazakhstan Ore Samples // The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland, 2010. – P. 249-262.

Ахметов Кайрат Телектесович, аспирант кафедры металлургии и литейного производства, e-mail: kairat.telektesovich@gmail.com

Рощин Василий Ефимович, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии и литейного производства, e-mail: vero@met.susu.ac.ru