

МРНТИ 53.31.17

СРАВНЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА ИЗ ХРОМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ И ГАЗООБРАЗНЫМ ОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Б.Т. СУЛЕЙМЕН¹ [0000-0001-9306-1045]*, **Н.Ы. КОСДАУЛЕТОВ**¹ [0000-0002-1570-4188],
Н.Ж. МУКАШЕВ² [0000-0003-4501-7714], **Г.А. АДИЛОВ**¹ [0000-0002-1012-8097]

¹Южно-Уральский Государственный Университет (НИУ), Челябинск, Россия

²ТОО «Кастинг», Алматы, Казахстан

*e-mail: bakysuleimen@mail.ru

Аннотация. Свойства хромовых руд различных месторождений существенно отличаются и зависят от количества в них хромита, степени окисленности железа, гранулометрического состава, соотношения между железом и хромом, минерального и химического составов вмещающей породы. Изучение строения хромовых руд, химического состава и физико-химических характеристик процессов восстановления и плавки позволит в полной мере оценить возможность использования их для выплавки феррохрома разных марок. В данной работе исследована возможность восстановления хрома и железа в составе комплексных оксидов газообразным оксидом углерода и твердым углеродом. В качестве образцов использовали концентраты хромовых руду Кемпирсайского и Аганозерского месторождений, различающиеся разным соотношением содержаний железа и хрома. Восстановительный обжиг в атмосфере СО не привел к восстановлению хрома и железа в шпинелидах, за исключением пыли из сушильных аппаратов, в которой наряду с частицами кемпирсайского хромита присутствуют частицы кокса. В то же время железо и никель восстановились из силикатов вмещающей породы.

В образцах, в смеси с твердым углеродом на поверхности зерен шпинелида образуется сплошной слой карбидов. Образование сплошной оболочки затормаживает и останавливает процесс восстановления. Продолжение восстановления возможно после разрушения оболочки, которое происходит в результате оплавления смеси карбидов и силицидов, входящих в состав оболочки.

Ключевые слова: хром, хромовый концентрат, твёрдофазное восстановление, пыль из сушильных аппаратов, твердый углерод, газообразный оксид углерода.

Нержавеющая сталь является и будет оставаться важнейшим материалом для современной цивилизации, в то время как все большее количество материалов потребляется растущим населением мира. Хромовая руда содержит хром и железо вместе с другими элементами [1]. Это отправная точка производства металлического феррохрома, в основном смеси железа и хрома, которая используется в качестве легирующего материала в процессе производства нержавеющей стали. В хромовых рудах катионы металлов находятся в виде Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} , что образует в руде структуру шпинели. В зависимости от месторождения в составе шпинели могут быть присутствовать другие катионы, такие как ионы Al^{3+} и Mg^{2+} , занимающие

некоторые из октаэдрических и тетраэдрических участков шпинели [1].

Восстановление железа и хрома из хромовых руд углеродом является основой технологического процесса производства углеродистого феррохрома. Оно протекает в верхней части ферросплавных печей, когда компоненты шихты – хромовая руда и восстановитель находятся в твёрдом состоянии, вследствие чего углеродотермическое восстановление металлов хромовой руды является результатом твёрдофазного взаимодействия. Несмотря на огромное практическое значение и большое внимание к теории этого процесса со стороны уже нескольких поколений исследователей, механизм восстановления не имеет однозначного объяснения [2-6].

Ранее экспериментально исследованы процессы восстановления железа и хрома из хромовых руд, в которых контакт углерода с восстанавливаемыми металлами ограничен. Результаты этих исследований привели к заключению, что восстановление железа и хрома начинается и протекает одновременно, развивается по электрохимическому механизму, продуктом восстановления сразу является твёрдый железо-хромистый сплав, а каналами быстрого распространения восстановительного процесса в объём кусков руды являются прослойки нерудных силикатов [7-11].

Цель. Оценка возможного влияния соотношения концентраций оксидов железа и хрома, и особенности восстановления металлов в хромитах пыли кемпирсайских руд из сушильных аппаратов при производстве углеродистого феррохрома при восстановлении твердым углеродом и газообразным оксидом углерода.

Объекты и методика исследования. Особенностью наших экспериментов является то, что в качестве исследуемого материала, использовались три образца: руда Кемпирсайского месторождения (рисунок 1, а и б), концентрат Аганозерского месторождения (рисунок 1, в) и пыль кемпирсайских руд из сушильных аппаратов при производстве углеродистого феррохрома (рисунок 1, г).

Таблица 1. Паспортный состав хромовых концентратов (масс. %)

Руда	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S
а-б	51,0	12,2	19,16	0,40	7,0	7,2	0,033	0,032
в	47,65	22,85	10,75	0,80	9,90	8,00	0,002	0,009

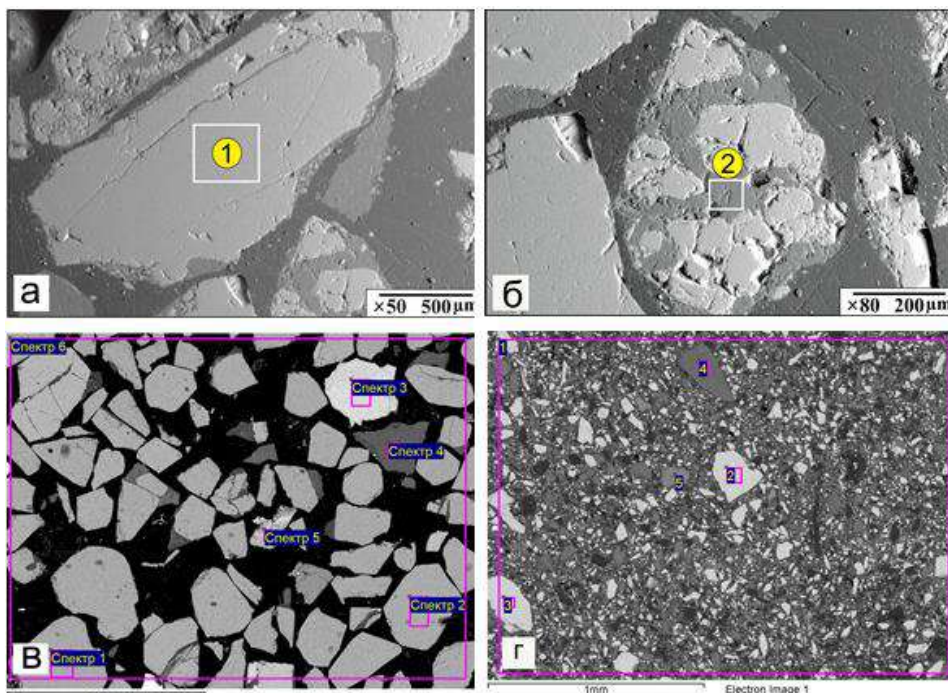


Рисунок 1. Микрорентгеноспектральный анализ исходных материалов:
а, б - кемпирсайская хромовая руда, в - аганозерский хромовый концентрат,
г - пыль из сушильных аппаратов

Таблица 2. Химический анализ исходных материалов, используемый в этом исследовании (ат. %)

	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Na
1а	—	42,58	12,86	5,74	—	32,00	6,82	—
2б	—	54,83	24,42	0,41	18,48	—	0,90	—
1в	—	60	9,4	6,4	—	19,0	5,2	—
2в	—	61	8,7	6,7	—	18,1	5,9	1,6
3в	—	64	—	—	—	—	29,7	—
4в	—	60	23,3	—	13,6	—	2,7	—
5в	—	70	—	—	—	—	30,5	—
6в	—	63	9,8	5,9	—	14,9	6,4	—
1г	57	33,7	3,8	0,6	1,8	2,7	0,6	—
2г	—	61,8	9,5	4,8	—	19,6	4,3	—
3г	—	62,9	10,6	—	—	21,7	4,8	—
4г	—	67,8	19,4	—	12,8	—	—	—
5г	—	70,4	15,2	1,8	12,6	—	—	—

Опыты проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана) при температуре 1400°C с выдержкой 1 час и 1300°C с выдержкой 4 часа. В качестве образца использовали: хромовую руду Кемпирсайского месторождения, аганозерский хромовый концентрат и пыль из сушильных аппаратов. Полученные результаты исследовали на оптическом и электронном микроскопах. Химический состав фаз определяли микрорентгеноспектральным методом на микроскопе.

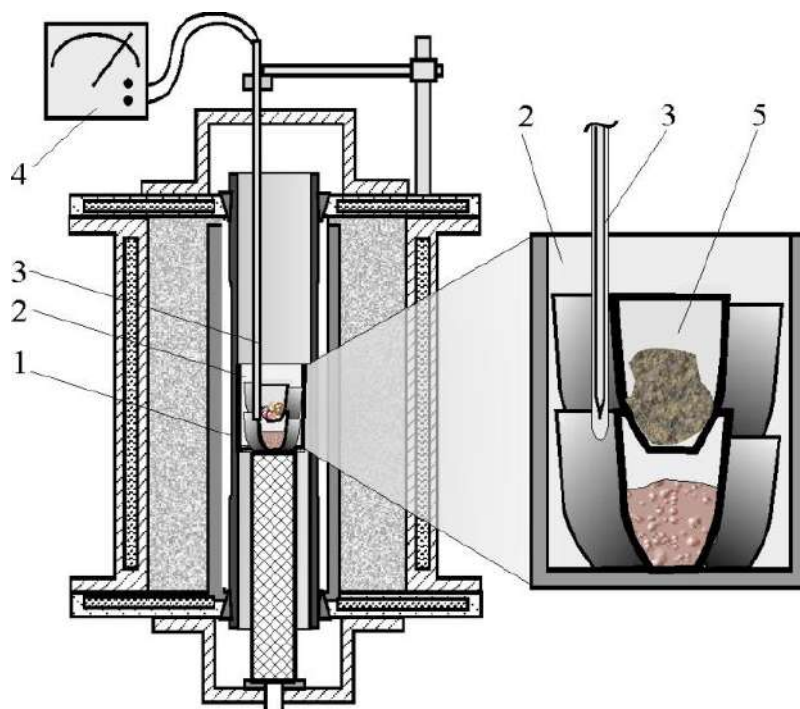


Рисунок 2. Экспериментальная установка: 1 - нагревательный элемент, 2 – рабочая зона печи, 3 - термопара, 4 - мультиметр, 5 - тигли с образцами

Результаты экспериментов. При непосредственном взаимодействии углерода с металлом на свободной поверхности зерен шпинелида образуется сплошной слой карбидов (рисунок 3, а; спектр 3), а из остаточных оксидов шпинелида после окисления металла между карбидами и шпинелидом формируется шлаковая фаза (рисунок 3, б, точка 1). Обращает на себя внимание структура карбидных фаз на поверхности силикатной оболочки. Она является характерной структурой углеродистого феррохрома. Поскольку карбидная фаза формировалась, безусловно, в твердом виде, то наличие зерен с ярко выраженным разным соотношением железа и хрома подтверждает периодический характер реакций восстановления этих металлов: более быстрое восстановление железа по мере снижения его концентрации сменяется более быстрым восстановлением хрома и наоборот. Следует отметить, что наиболее темная фаза представлена тяжелой фазы с малым обогащением железа, по сравнению с наиболее светлой фазой.

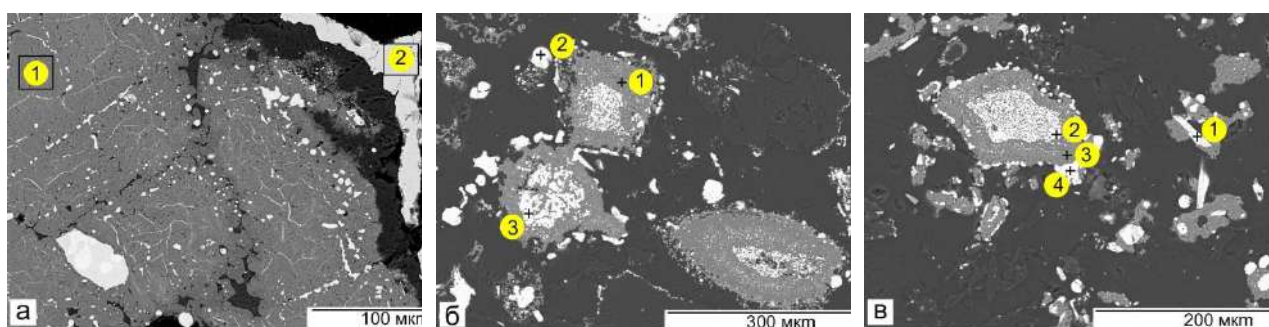


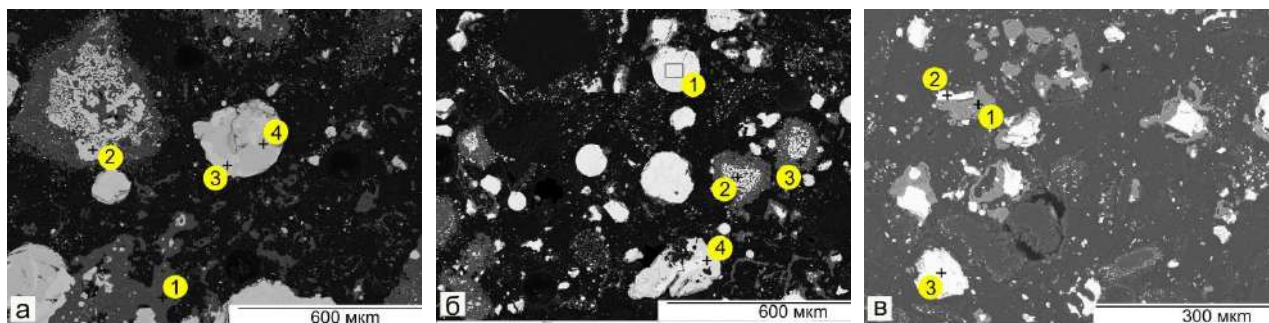
Рисунок 3. Вид металлических и оксидных частиц после восстановительного обжига в смеси с твёрдым углеродом при температуре 1400°C, выдержка 1 час:
а - кемпирсайская хромовая руда, б - аганозерский хромовый концентрат,
в - пыль из сушильных аппаратов

Таблица 3. Содержание элементов (ат. %)

	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
1а	–	69,0	8,1	3,4	–	17,1	2,4
2а	35	–	–	–	–	52,1	12,9
1б	–	48,0	52,0	–	–	–	–
2б	32	–	–	–	–	57,8	10,0
3б	35	–	–	–	–	55,25	9,75
1в	40	–	–	–	–	56,16	3,84
2в	34	–	–	–	–	48	18
3в	–	63,2	17,9	12,9	6	–	–
4в	35	–	–	–	–	48	17

На процесс восстановления железа и хрома определяющее влияние оказывает температура и продолжительность выдержки. С увеличением выдержки увеличивается возможность и скорость протекания процесса восстановления, а продолжительность выдержки определяет полноту протекания процесса. Возможность протекания процесса восстановления зависит от кристаллической решетки оксида, которая определяет температуру начала восстановления. В результате извлечения хрома и железа на поверхность в карбидную фазу, а кремния и магния – в шлаковую прослойку на границе шлаковой фазы и шпинелида формируется ещё третий новообразованный слой, содержащий оксиды магния, алюминия и сплав железа и хрома (рисунок 4, б, точка 2). С увеличением продолжительности выдержки металл на поверхности превращается в карбиды и отдельно приобретает сферическую форму (рисунок 4, а, точка 3 и 4). После восстановительной выдержки при непосредственном

контакте углерода с пылью твёрдофазного восстановления не произошло, так как процесс восстановления проходил при более высоких температурах. Соответственно, образовавшиеся металлы перешли в жидкую фазу в виде карбидов, взаимодействуя с углеродом (рисунок 4, в, точка 3).



**Рисунок 4. Вид металлических и оксидных частиц после восстановительного обжига в смеси с твёрдым углеродом при температуре 1300°C, выдержка 4 часа:
а - кемпирсайская хромовая руда, б - аганозерский хромовый концентрат,
в - пыль из сушильных аппаратов**

Таблица 4. Содержание элементов (ат. %)

	С						
1а	—					—	—
2а		—	—	—	—		
3а		—	—	—			
4а		—	—	—	—		
1б		—	—	—			
2б	—	—	—	—	—		
3б	—				—	—	—
4б		—	—	—	—		
1в	—				—	—	—
2в		—	—	—	—		
3в		—	—	—	—		

Выделение металлического железа наблюдается в небольшом количестве в пустой породе. Восстановление на поверхности рудных зёрён, выделение металлических частиц не происходит (рисунок 5, а, 1 спектр), поскольку СО не является достаточно сильным

восстановителем, а в хромшпинелиде железо и хром связаны в одной кристаллической решетке. По этим причинам с помощью СО не может восстановиться металл из комплексной хромовой руды. Косвенным путем может восстановиться из магнезиальной силикатной фазы только железо и никель.

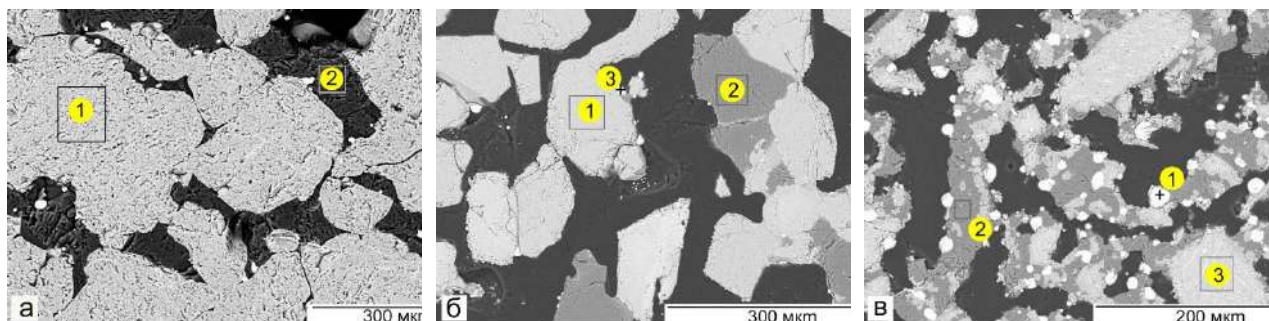


Рисунок 5. Вид металлических и оксидных частиц после восстановительного обжига в атмосфере СО при температуре 1400°С, выдержка 1 час: а - кемпирсайская хромовая руда, б - аганозерский хромовый концентрат, в - пыль из сушильных аппаратов

Таблица 5. Содержание элементов (ат. %)

	C	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Ni
1а	–	63	9,3	4,1	–	19,3	4,3	–
2а	–	64	22,9	–	13,3	–	–	–
1б	–	69	7,1	4,9	–	14,4	4,3	–
2б	–	66	21,4	–	10,9	–	–	–
3б	–	–	–	–	–	–	89,8	10,2
1в	40	–	–	–	–	30,9	29,1	–
2в	–	–	67,7	21,4	10,9	–	–	–
3в	–	–	69,0	12,2	–	15,0	3,8	–

После восстановительного обжига в атмосфере СО при температуре 1300°С с выдержкой в течение 4-х часов выделение металлического железа наблюдается в небольшом количестве в пустой породе (рисунок 6, б, точка 1). На поверхности рудных зерён восстановления и выделения металлических частиц не происходит. Селективно восстановить железо из комплексных хромовых руд в атмосфере СО невозможно.

В пыли из сушильных аппаратов при восстановительном обжиге в атмосфере СО наблюдается образование карбидов хрома и железа, так как в исходном составе есть дополнительный восстановитель в виде кокса (рисунок 6, в, точка 1 и 2).

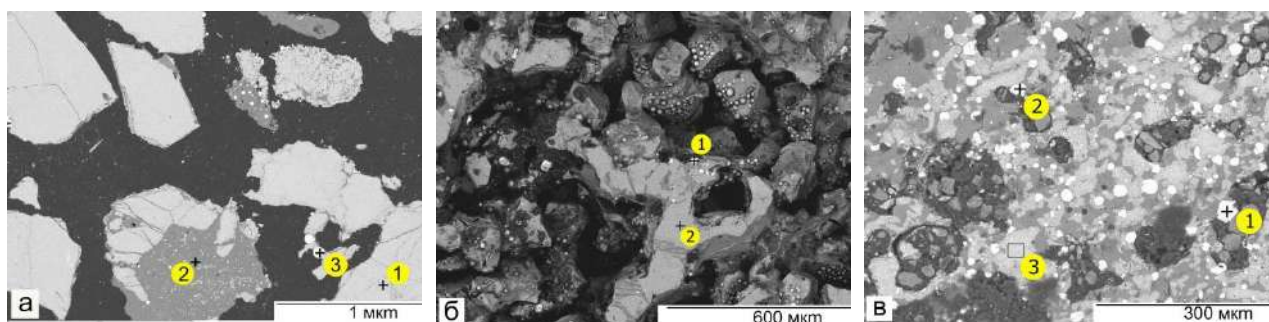


Рисунок 6. Вид металлических и оксидных частиц после восстановительного обжига в атмосфере СО при температуре 1300°С, выдержка 4 часа:

а - кемпирсайская хромовая руда, б - аганозерский хромовый концентрат, в - пыль из сушильных аппаратов

Таблица 6. Содержание элементов (ат. %)

	С	О	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Ni
1а	–	–	26,7	12,9	–	51,3	9,1	–
2а	–	65	22,0	–	13,0	–	–	–
3а	–	–	–	–	–	–	88,5	11,5
1б	–	–	–	–	–	–	96,9	3,1
2б	–	59	10,5	7,1	–	18,0	5,1	–
1в	32	–	–	–	–	60,4	7,9	–
2в	36	–	–	–	–	28,8	35,5	–
3в	–	34,1	11,5	4,3	–	37,7	12,5	–

Выводы.

1. В образцах, выдержанных в смеси с твердым углеродом, на поверхности зерен шпинелида образуется сплошной слой карбидов. Образование сплошной оболочки затормаживает и останавливает процесс восстановления. Продолжение восстановления возможно после разрушения оболочки, которое происходит в результате оплавления смеси карбидов и силицидов, входящих в состав оболочки.

2. После восстановительной выдержки в атмосфере СО восстановления металлов в хромшпинелиде не обнаружено. Железо и никель частично восстанавливаются только в цементирующей силикатной фазе.

3. Повышенное содержание железа в составе хромшпинелидов не вносит принципиальных изменений в процесс и результаты восстановления.

4. В пыли из сушильных аппаратов по производству углеродистого феррохрома

содержится много частиц пустой породы, которая имеет низкую температуру плавления, и частиц кокса. В связи с этим при температуре экспериментов в образцах этого материала происходит жидкофазно-твёрдофазное восстановление железа и хрома присутствующим в пыли твёрдым углеродом.

Список литературы

1. Гасик М.И., Н.П. Лякишев. *Металлургия хром/ М.И. Гасик, Н.П. Лякишев.* – М.: «ЭЛИЗ», 1999. - 582 с.
2. Leikola, M. Reduction of Kemi chromite with methane / M. Leikola, P. Taskinen, R.U. Eric. // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* - 2018, Vol. 6, Iss. 118. - P. 575-580.
3. Anacleto N.M. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures / N.M. Anacleto, I. Solheim, B. Sorensen, E. Ringdalen and O. Ostrovski // *Proceeding of 15th INFACON, Cape Town, SAR, 25-28 February 2018, P. 71-78.*
4. Zayakin O. V. The scheme of chrome recovery in ore-smelting electric furnace / O.V. Zayakin, V. I. Zhuchkov // *Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Edited by RT Jones & P. den Hoed.* – 2018, P. 71-77.
5. Kucukkaragov C.S. Dissolution and reduction of chromite ore in ferrochromium slags/ Kucukkaragov C.S., Eric R.H. // *Proceeding of 15th INFACON, Cape Town, SAR, 25-28 February 2018, P. 61-70*
6. Чернобровин В.П. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. // *Монография, Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004.* - 346 с.
7. Роцин В.Е. Твёрдофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд / В.Е. Роцин, Н.В. Мальков, А.В. Роцин, А.В. Речкалова // *Электротметаллургия.* – 1999. – № 11. – С. 22-30.
8. Роцин В.Е. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, Н.В. Мальков // *Электротметаллургия.* – 2000. – № 6. – С. 38-44.
9. Роцин А.В. Физические аспекты твёрдофазного восстановления металлов / А.В. Роцин, В.Е. Роцин // *Электротметаллургия.* – 2009. – №1. – С. 13-22
10. Сулеймен Б.Т. Твёрдофазное восстановление металлов из хромового концентрата Аганозерского месторождения / Б.Т. Сулеймен, Н.Ы. Косдаулетов, В.Е. Роцин // *Современные проблемы электротметаллургии стали: Материалы XVII межд. конференции.* – Челябинск: Изд-

во ЮУрГУ. – 2017. – С. 121–123.

References

1. M.I. Gasik, N.P. Lyakishev (1999), Metallurgy of chromium [Chromium Metallurgy], Moscow, "ELIZ" [in Russian].
2. Leikola, M., Taskinen, P., Eric, R. H. (2018). Reduction of Kemi chromite with methane. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 6, Iss. 118, 575-580.
3. Anacleto N.M., Solheim I., Sorensen B., Ringdalen E., and Ostrovski O. (2018) Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures. Proceeding of 15th INFACON, Cape Town, SAR, 25-28 February, 71-78.
4. Zayakin O. V., Zhuchkov V. I. (2018) The scheme of chrome recovery in ore-smelting electric furnace. Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Edited by RT Jones & P. den Hoed. P. 71-77.
5. Kucukkaragov C.S., Eric R.H. (2018) Dissolution and reduction of chromite ore in ferrochromium slags. Proceeding of 15th INFACON, Cape Town, SAR, 25-28 February, P. 61-70.
6. V.P. Chernobrovin, I.Yu. Pashkeev, G.G. Mikhaylov, et al, (2004) Teoreticheskiye osnovy protsessov proizvodstva uglerodistogo ferrokhroma iz ural'skikh rud [Theoretical foundations of the processes of production of carbon ferrochromium from the Ural types of ore] , Monograph, Chelyabinsk, Publishing house SUSU [in Russian].
7. V.Ye. Roshchin, N.V. Malkov, A.V. Roshchin, A.V. Rechkalova (1999), Tverdogaznoye vosstanovleniye khroma iz bednykh khromovykh rud [Solid-phase reduction of chromium from low-grade chromite ores]. Electrometallurgy, (11), 22-30 [in Russian].
8. V.Ye. Roshchin, A.V. Roshchin, N.V. Malkov (2000), Elektrokhimicheskiy mekhanizm pirometallurgicheskogo vosstanovleniya vkraplennykh khromitovykh rud [Electrochemical mechanism of pyrometallurgical reduction of disseminated chromite ores], Electrometallurgy, (6) 38-44 [in Russian].
9. A.V. Roshchin, V.Ye. Roshchin (2009), Role of the silicate phase of the host rock in the metallization of disseminated chromium ores [Physical aspects of solid-phase reduction of metals], Electrometallurgy, (1) 13-22 [in Russian].
10. B.T. Suleimen, N.Y. Kosdauletov, V.Y. Roshchin (2017), Tverdogaznoye vosstanovleniye metallov iz khromovogo kontsentrata Aganozerskogo mestorozhdeniya [Solid-phase reduction of metals from the chromium concentrate of the Aganozersky deposit] B.T. Suleymen, N.Y. Kosdauletov, V.Ye. Roshchin // Sovremennyye problemy elektrometallurgii stali: Materialy XVII mezhd. konferentsii. – Chelyabinsk: Izd-vo YUUrGU, 121-123 [in Russian].

ҚАТТЫ КӨМІРТЕГІ МЕН КӨМІРТЕГІ ТОТЫҒЫНЫҢ ГАЗЫ АРҚЫЛЫ ХРОМ КОНЦЕНТРАТТАРЫНАН ТЕМІР МЕН ХРОМНЫҢ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫН САЛЫСТЫРУ

Б.Т. СҮЛЕЙМЕН^{1,*}, Н.Ү. ҚОСДАУЛЕТОВ¹, Н.Ж. МУКАШЕВ², Г.А. АДИЛОВ¹

¹ Оңтүстік Орал мемлекеттік университеті (NRU), Челябинск, Ресей

² ЖШС «Кастинг», Алматы, Қазақстан

*e-mail: bakysuleimen@mail.ru

Аңдатпа. Әр түрлі кен орындарындағы хром кендерінің қасиеттері айтарлықтай ерекшеленеді және олардағы хромит мөлшеріне, Темірдің тотығу дәрежесіне, гранулометриялық құрамына, темір мен хромның қатынасына, минералды және химиялық құрамына байланысты. Хром кендерінің құрылымын, химиялық құрамын және қалпына келтіру және балқыту процестерінің физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу оларды әртүрлі маркалы феррохромды балқыту үшін пайдалану мүмкіндігін толық бағалауға мүмкіндік береді. Бұл жұмыста күрделі оксидтер құрамындағы хром мен темірді газ тәрізді көміртегі оксиді мен қатты көміртекпен азайту мүмкіндігі зерттелген. Үлгі ретінде Кемпірсай және Аганозер кен орындарының хром кендерінің концентраттары пайдаланылды, олар темір мен хромның әр түрлі қатынасында ерекшеленеді. Со атмосферасындағы қалпына келтіру күйдіруі Кемпірсай хромит бөлшектерімен қатар Кокс бөлшектері болатын кептіру аппараттарынан алынған шаңды қоспағанда, шпинелидтердегі хром мен темірдің қалпына келуіне әкелген жоқ. Сонымен қатар, темір мен никель негізгі жыныстың силикаттарынан қалпына келтірілді.

Үлгілерде қатты көміртегі қоспасында шпинат дәндерінің бетінде карбидтердің үздіксіз қабаты пайда болады. Қатты қабықтың пайда болуы қалпына келтіру процесін тежейді және тоқтатады. Қалпына келтіруді жалғастыру қабықтың құрамына кіретін карбидтер мен силицидтер қоспасының балқуы нәтижесінде пайда болатын қабықтың бұзылуынан кейін мүмкін болады. қоспасының балқуы нәтижесінде пайда болатын қабықтың бұзылуынан кейін мүмкін болады.

Түйін сөздер: хром, хром концентраты, қатты фазалық тотықсыздандыру, кептіру аппараттарынан алынған шаң, қатты көміртек, газ тәрізді көміртегі тотығы.

COMPARISON OF IRON AND CHROMIUM REDUCTION FROM CHROME ORE CONCENTRATES BY SOLID CARBON AND CARBON MONOXIDE

B.T. Suleimen^{1,*}, N.Y. Kosdauletov¹, N.Zh. Mukashev², G.A. Adilov¹

¹ South Ural State University (NRU), Chelyabinsk, Russia

² LLP "Casting", Almaty, Kazakhstan

*e-mail: bakysuleimen@mail.ru

Abstract. The properties of chromium ores from different deposits differ significantly and depend on the amount of chromite in them, the degree of iron oxidation, the granulometric composition, the ratio between iron and chromium,

and the mineral and chemical compositions of the host rock. The study of the structure of chromium ores, the chemical composition and physico-chemical characteristics of the recovery and smelting processes will allow us to fully assess the possibility of using them for the smelting of ferrochrome of different grades. In this paper, the possibility of reducing chromium and iron in the composition of complex oxides by gaseous carbon monoxide and solid carbon is investigated. Chrome ore concentrates from the Kempirsay and Aganozero deposits, which differ in different ratios of iron and chromium contents, were used as samples. Reducing roasting in the CO atmosphere did not lead to the reduction of chromium and iron in spinelids, with the exception of dust from drying machines, in which, along with particles of Kempirsay chromite, coke particles are present. At the same time, iron and nickel were recovered from the silicates of the host rock.

In the samples, a solid layer of carbides is formed on the surface of the spinelid grains in a mixture with solid carbon. The formation of a solid shell slows down and stops the recovery process. The continuation of the recovery is possible after the destruction of the shell, which occurs as a result of melting the mixture of carbides and silicides that make up the shell.

Key words: chromium, chrome concentrate, solid phase reduction, fines from drying apparatus, solid carbon, carbon monoxide.