



УДК 669.187.58

# ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ГАЗАМИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КОМПЛЕКСНОГО СЫРЬЯ

Д. М. Жиров

Рассмотрена возможность избирательного восстановления металлов из комплексного сырья различными восстановителями. Предложена схема получения ферроникеля из побужских окисленных никелевых руд, демонстрирующая преимущества использования газообразных восстановителей.

The feasibility of selective reduction of metals from complex raw materials by different reducing agents is considered. A diagram of producing ferronickel from Pobuzhsk oxide-bearing nickel ores, demonstrating the advantages of use of gaseous reducing agents, is offered.

**Ключевые слова:** комплексное сырье; избирательное восстановление; константа равновесия реакции; активность; ферроникель; обогащенный шлак

Эффективным способом получения металлов из оксидных материалов, в том числе техногенных отходов, является их восстановление углеродом в процессе плавки [1, 2]. Степень восстановления железа достигает 97, хрома — 96, никеля — 100 %. При этом одновременно происходит довольно полное восстановление ряда металлов и науглероживание продукта. Для получения из «бедного» сырья высокопроцентных ферросплавов или обогащенных шлаков предлагается осуществлять избирательное восстановление путем введения ограниченного количества восстановителя. Примерами могут быть производство «богатого» ферроникеля из окисленных никелевых руд [3], титанового шлака из ильменитового концентрата [4], передельного марганцевого шлака с низким содержанием фосфора [5].

Водород и монооксид углерода при высоких температурах уступают углероду по восстановительному потенциалу, однако могут использоваться для жидкофазного восстановления как железа [6, 7], так и металлов из комплексного сырья [8, 9]. В последнем случае невысокая восстановительная способность газов, по сравнению с углеродом, способствует избирательному восстановлению [9].

В ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ исследуется процесс плазменно-дугового жидкофазного восстановления железа газообразными восстановителями из железорудного сырья Криворожского бассейна [10]. В экспериментах восстановителями являются продукты, образовавшиеся в плазме дуги в результате пиролиза или воздушной конверсии углеводо-

родов, подаваемых в реакционное пространство в качестве плазмообразующих газов.

В отличие от технологий, использующих в качестве восстановителя углерод, в данном процессе, кроме железа, восстановление других элементов, в частности кремния, заметного развития не получило, также не происходило науглероживание продукта. Это свидетельствует о том, что предлагаемый процесс предоставляет возможность проводить избирательное восстановление металлов из комплексного сырья с получением низкоуглеродистых ферросплавов или обогащенных шлаков.

При температуре экспериментов около 2000 К [10] для реакций восстановления железа из его монооксида углеродом, водородом и монооксидом углерода значение энергии Гиббса равняется соответственно  $-136,2$ ;  $+13,9$  и  $+38,5$  кДж/моль [11]. В таком случае константы равновесия реакций составляют 3500; 0,43 и 0,1. Из этого следует, что практически весь углерод, попадая в расплав, восстанавливает железо, в то время как водород, особенно монооксид углерода, взаимодействуют неполностью.

Основной примесью, входящей в состав железорудного сырья, является кремний. Изменение энергии Гиббса при 2000 К в случае его восстановления углеродом, водородом и монооксидом углерода составляет соответственно  $-2,5$ ;  $+33$  и  $+39$  кДж/моль [11]. При этом константа равновесия равняется 1,16; 0,14 и 0,1. Таким образом, при содержании в расплаве значительного количества оксида железа восстановление кремния и его переход в металл не получают заметного развития, что подтвердилось лабораторными исследованиями [10].

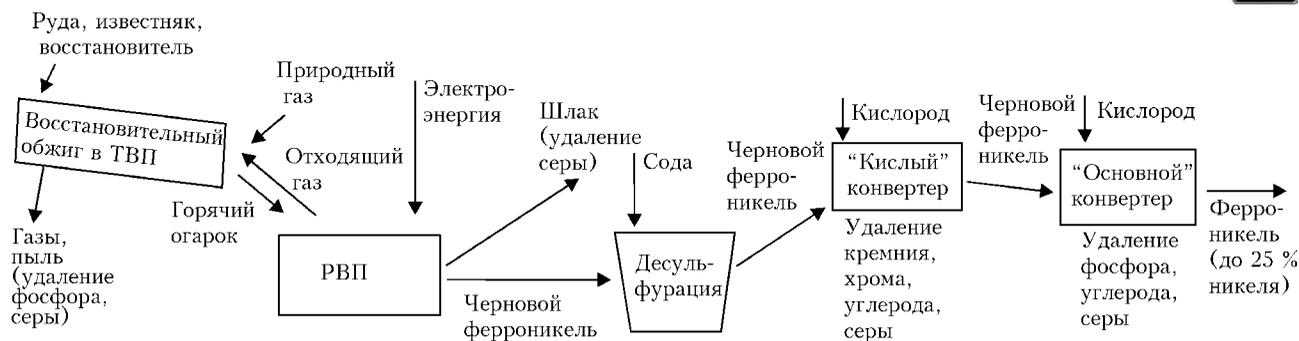


Рис. 1. Схема производства ферроникеля на Побужском ферроникелевом комбинате

Изменение энергии Гиббса реакций восстановления никеля углеродом, водородом и монооксидом углерода при температуре 2000 К соответствует значениям  $-223$ ;  $-73$  и  $-48,3$  кДж/моль. При этом константа равновесия реакций равняется 633500; 80 и 18, т. е., восстановление никеля более вероятно, чем восстановление железа [11].

Свыше 80 % разведанных мировых запасов никеля представляют собой окисленные руды [3, 12] с его содержанием 1...2 %. Основными компонентами шихты являются оксиды железа и кремния. Извлечение никеля из такой руды осуществляют двумя группами способов. Первая представляет собой гидрометаллургическое выщелачивание при помощи серной кислоты или аммиака, вторая является металлургическими способами: электроплавка с получением штейна (75 % NiS), который затем обжигают до NiO и восстанавливают до металлического никеля, или электроплавка (иногда доменная плавка) для получения ферроникеля. В последнем случае происходит карботермическое восстановление как никеля, так и железа. Из-за высокой концентрации железа в руде и низкой никеля содержание последнего в ферросплаве незначительно. При этом расход электроэнергии на переработку 1 т руды составляет около 0,8 или 80 МВт·ч на 1 т никеля в ферросплаве при его содержании в руде примерно 1 % [3, 9, 12].

Путем уменьшения количества подаваемого восстановителя можно добиться уменьшения степени перехода железа в ферросплав. При этом при переработке руды Побужских месторождений массовая доля никеля увеличивается от 4,5 до 29,5 %, но уменьшается его извлечение от 93,5 до 68,8 % [3]. Следует отметить, что после восстановления никеля из расплава целесообразно получать стальной полупродукт в отдельном агрегате. В результате содержание железа в остаточном шлаке снижается до 11,6 %, что находится на уровне его концентрации в шлаке при производстве «бедного» ферроникеля по традиционной схеме. Извлечение никеля в этом случае осуществляется полностью.

В Институте металлургии УрО РАН установлено, что при продувке рудного расплава восстановительным газом можно получить металл с содержанием 40...60 % никеля при степени его извлечения

около 80 % [9]. Это подтверждает большую эффективность избирательного восстановления газом, по сравнению с углеродом.

Более детально рассмотрим возможность осуществления такого процесса на примере производства ферроникеля из побужских окисленных никелевых руд, состав которых следующий, %: 0,86...0,96 Ni; 23,3...36,6 SiO<sub>2</sub>; 4,9...8,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 23,3...34,5 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 0,91...1,44 CaO; 3,93...6,59 MgO; 1,28...7,16 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,017...0,076 S; 0,021...0,061 P; 0,047...0,089 Co; 4,12...7,94 H<sub>2</sub>O; потери при прокаливании – 6,74...8,84.

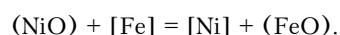
Существующая схема производства ферросплава на Побужском ферроникелевом комбинате представлена на рис. 1 [3, 12]. После сушки в трубчатой вращающейся печи (ТВП) никелевая руда в смеси с восстановителем и известняком поступает в ТВП для восстановительного обжига.

Эти печи изначально отапливали мазутом, но сейчас переведены на смесь природного и отходящего из рудовосстановительной печи (РВП) газов [13, 14]. Из ТВП горячий огарок перегружается в РВП мощностью 50 МВт с шестью самоспекающимися электродами диаметром 1,2 м.

Полученный черновой ферроникель обычно содержит (мас. %) до 10 Si, 3 Cr, 1,5 C, 0,4 S и 0,3 P [3]. В ковше его очищают от серы при помощи соды, а затем в конвертерах с кислой и основной футеровкой – от различных примесей.

При высокой степени извлечения никеля также интенсивно восстанавливается железо, из-за чего при производстве ферросплава из собственной руды средняя концентрация никеля в нем составляла 6 %. Это послужило причиной перевода комбината на импортную руду с содержанием никеля около 2 %, благодаря чему его концентрация в ферросплаве выросла до 20 % [13, 14].

Из-за низкого содержания оксида никеля в шлаке для его восстановления при производстве ферроникеля существенное значение имеет следующая реакция [3]:



Таким образом, для восстановления никеля желательно иметь большую активность железа в расплаве. При высоких температурах эти металлы характеризуются существованием непрерывного ряда



твердых растворов [15], и их расплав должен быть близок к идеальному [16]. Экспериментально показано наличие отрицательного отклонения системы Fe–Ni от закона Рауля [3].

Кремний с железом образуют интерметаллидные фазы [15], что вызывает значительные отрицательные отклонения системы Fe–Si от закона Рауля [3, 16]. Снижению активности железа в расплаве способствует также и углерод, поскольку происходит образование карбидов [3, 16]. Использование газообразных восстановителей позволяет избежать существенного восстановления кремния из шлака и науглероживания металла и, следовательно, обеспечить высокую активность железа в расплаве.

Повлиять на восстановление кремния из шлакового расплава можно введением в него оксида кальция, поскольку при этом образуются силикаты кальция и, как следствие, активность оксида кремния снижается, а оксида железа — повышается [17]. Например, при использовании газообразных восстановителей при прочих равных условиях благодаря введению CaO из железорудного сырья степень извлечения железа увеличивается от 65 до 90 %, а кремния — уменьшается от 0,12 до 0,03 % [10], также повышается степень извлечения железа и никеля из окисленной никелевой руды [8].

Избирательное восстановление газообразными восстановителями позволяет не только получать ферросплав с большим содержанием никеля из «бедного» сырья, но и избегать заметного восстановления кремния, хрома и фосфора, в результате чего отпадает необходимость производить рафинирование продукта от этих элементов (рис. 2).

Следует отметить, что основным источником серы в получаемом ферроникеле является восстановитель (чаще всего антрацит). Очевидно, благодаря использованию газообразного восстановителя в предлагаемом процессе не будет происходить науглероживание ферросплава, и он также будет более чистым по содержанию серы. Так, в результате плазменно-дугового жидкофазного восстановления железа газами из сырья Криворожского бассейна концентрация углерода в продукте составляла около 0,02, а серы — 0,007 мас. % [10].

В предлагаемой схеме появляется возможность использования пылевидных шихтовых материалов [18, 19], вследствие чего решается вопрос утили-

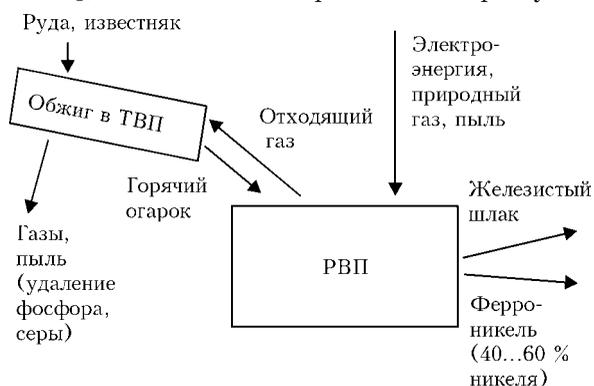


Рис. 2. Производство ферроникеля по предлагаемой схеме

зации никельсодержащей пыли без ее окомкования. Следует учесть, что из-за низкой концентрации никеля в руде на эффективность использования газообразных восстановителей и производительность процесса существенное влияние оказывает обеспечение подвода реагентов в зону восстановления. Подача пылевидной шихты восстановительным газом в зону дуги является эффективным решением этой проблемы.

Избирательное восстановление применяется для получения обогащенных шлаков. В Украине имеются значительные запасы ильменитовых руд (FeO·TiO<sub>2</sub>) [20]. При производстве титана или ферротитана даже после обогащения в ильменитовом концентрате содержится более 40 % оксидов железа. Для производства титановой губки необходимо получение шлака, содержащего не менее 80 % оксидов титана и не более 5 % оксидов железа [4, 21].

Обогащение шлака оксидами титана происходит за счет избирательного восстановления из ильменита оксидов железа в рудотермической печи. Для этого в шихту вводят углеродсодержащий восстановитель, чаще всего молотый кокс.

Оксиды железа углеродом восстанавливаются легче, чем оксиды титана, поскольку изменение энергии Гиббса при 2000 К для восстановления титана углеродом составляет +11,8 кДж/моль [11].

При выплавке титанового шлака для предотвращения перехода титана в металлическую фазу содержание углеродсодержащего восстановителя в шихте выбирается несколько уменьшенное, по сравнению с теоретически необходимым для полного восстановления оксидов железа.

Согласно термодинамическим данным, восстановление титана водородом и монооксидом углерода не происходит (изменение энергии Гиббса при 2000 К соответственно +312 и +362 кДж/моль [11]), что дает возможность осуществлять более глубокое обогащение шлака путем восстановления железа газами.

Особый интерес вызывает переработка комплексного сырья, когда ценность представляют как обогащенный шлак, так и восстановленный металл. Примером такого сырья являются железомарганцевые конкреции, которые наряду с железом и марганцем содержат такие элементы как медь, никель, кобальт и другие. Именно благодаря высокому содержанию примесных элементов зафиксирован заметный интерес к разработке этих месторождений, находящихся на морском дне [5, 22].

По одному из вариантов переработки данного сырья осуществляется предварительное селективное твердофазное восстановление водородом меди, никеля и кобальта (до 90 %), частично железа (60...70 %) при практически полном сохранении марганца в виде оксидов.

Извлечение металлов происходит путем электроплавки продукта восстановления без введения восстановителя. В результате получается комплексный сплав с суммарным содержанием меди, никеля



и кобальта более 20 %, а также переделный шлак с концентрацией марганца 34...35 %. Фосфор, по сравнению с марганцем, является легковосстановимым компонентом и практически полностью переходит в металл, его содержание в шлаке составляет менее 0,015 % [5, 22].

Предлагаемая схема плазменно-дугового жидкофазного восстановления газами позволяет проводить совмещенный процесс плавки железомарганцевых конкреций и избирательное восстановление элементов, имеющих низкое сродство к кислороду. Использование отходящих из плавильного пространства газов для нагрева и предварительного твердофазного восстановления сырья повышает эффективность предлагаемого процесса [10].

Из-за истощения запасов полезных ископаемых и роста потребления редких элементов следует рассматривать многие полезные ископаемые Украины как комплексные руды [20]. Восстановительная плавка с использованием газообразных восстановителей может быть эффективным средством для переработки такого сырья.

## Выводы

1. Определено, что меньшая восстановительная способность монооксида углерода и водорода, по сравнению с углеродом, при их применении для избирательного восстановления способствует получению ферросплавов и шлаков с повышенным содержанием заданных элементов.

2. Установлено, что использование газообразных восстановителей позволяет получать продукт с низкой концентрацией примесей, благодаря чему в ряде случаев можно избежать операции рафинирования.

1. Григоренко Г. М., Костяков В. Н. Физико-химические процессы при плазменно-дуговом переплаве оксидосодержащих материалов // Актуальн. пробл. современ. материаловед. — Т.1. — Киев: Академперіодика, 2008. — С. 379–393.
2. Ясинська О. О. Дослідження закономірностей рідкофазного відновлення металів і розробка технології виплавки ливарних сплавів з оксидовміщуючих матеріалів: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / ФТІМС НАНУ. — Київ, 2009. — 23 с.
3. Грань Н. И., Онищук Б. П., Майзель Е. И. Электроплавка окисленных никелевых руд. — М.: Металлургия, 1971. — 248 с.
4. О применении электрошлаковой плавки для получения ферросплавов и лигатур из минерального сырья / М. Л. Жадкевич, Ф. К. Биктагиров, В. А. Шаповалов и др. // Современ. электрометаллургия. — 2005. — № 1. — С. 12–16.

5. *Металлургия марганца Украины* / Б. Ф. Величко, В. А. Гаврилов, М. И. Гасик и др. — Киев: Техніка, 1996. — 472 с.
6. *Безкоксова металургія заліза: Підручник* / В. П. Іващенко, О. Г. Величко, В. С. Терещенко, В. А. Чеченів. — Дніпропетровськ: РВА «Дніпро-ВАЛ», 2002. — 338 с.
7. *Морфологічні і хімічні характеристики заліза, отриманого плазменно-дуговим жидкофазним відновленням* / Д. Е. Кирпичев, А. А. Николаев, А. В. Николаев, Ю. В. Цветков // *Сталь*. — 2007. — № 9. — С. 41–44.
8. *Влияние вида и степени офлюсования окисленной никелевой руды на развитие процессов восстановления железа и никеля* / А. А. Гиммельфарб, С. Н. Дунайчук, А. В. Ревенко, Н. М. Медведев // *Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов: Тез. докл. V всесоюзн. совещ. (к 85-летию академика Н. Н. Рыкалина), г. Москва, 4–6 окт. 1988 г.* — М.: Черметинформация, 1988. — Ч. 1. — 171 с.
9. *О новых решениях в переработке комплексного сырья черной металлургии* / Л. И. Леонтьев, С. К. Носов, А. А. Карпов и др. // *Сталь*. — 2003. — № 11. — С. 19–21.
10. *Жи́ров Д. М. Особливості процесу плазмово-дугового рідкофазного відновлення заліза газами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАНУ.* — Київ, 2011. — 21 с.
11. *Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов.* — М.: Металлургия, 1987. — 272 с.
12. *Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов: Учебник для вузов.* — М.: Металлургия, 1988. — 784 с.
13. <http://www.rada.com.ua/rus/catalog/14362/>.
14. <http://krashiy.com/rus/nominations2008/?nid=40&id=14362&pid=1008&sd=>.
15. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т.2 / Под ред. Н. П. Лякишева.* — М.: Машиностроение, 1997. — 1024 с.
16. *Меджибожский М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов.* — Киев, Донецк: Вища шк., 1986. — 280 с.
17. *Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов.* — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
18. *Исследование основных технико-экономических показателей производства марганцевых сплавов с применением плазменного нагрева* / К. И. Лежава, В. В. Асланикашвили, В. Т. Ахобадзе и др. // *Пробл. спец. электрометаллургии.* — 2000. — № 4. — С. 38–44.
19. *Исследование плазменных процессов переработки отходов и углеродотермического восстановления высокоуглеродистого феррохрома* / О. С. Забарилко, А. А. Ждановский, Г. А. Мельник и др. // Там же. — 1998. — № 4. — С. 38–48.
20. *Кулиш Е. А., Комов И. Л., Покалюк В. В. Месторождения руд металлов и их комплексное использование.* — Киев: Ин-т геохимии окружающей среды, 2008. — 275 с.
21. *Металлургия титана* / В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник и др. — М.: Металлургия, 1967. — 643 с.
22. *Гасик М. И. Железомарганцевые конкреции мирового океана: юрисдикция, геология, геохимия, металлургия* // *Геология и полезные ископаемые мирового океана.* — 2005. — № 1. — С. 34–50.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины  
Поступила 30.06.2011