

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»  
Институт политехнический  
Факультет материаловедения и металлургических технологий  
Кафедра пирометаллургических процессов

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

д.т.н., профессор

(должность)

\_\_\_\_\_ / А.Д. Дрозин \_\_\_\_\_ /

(подпись)

(И.О.Ф.)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

И.о. заведующего кафедрой,

к.т.н.

\_\_\_\_\_ / П.А. Гамов /

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Прямое и косвенное углеродотермическое восстановление железа и хрома в концентрате  
хромовых руд Аганозерского месторождения

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–22.04.02.2018 ПЗ ВКР**

Руководитель работы

д.т.н., профессор

(должность)

\_\_\_\_\_ / В.Е. Роцин \_\_\_\_\_ /

(подпись)

(И.О.Ф.)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Автор работы

студент группы П-241

\_\_\_\_\_ / Б.Т. Сулеймен \_\_\_\_\_ /

(подпись)

(И.О.Ф.)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Нормоконтролер

к.т.н., доцент

(должность)

\_\_\_\_\_ / С.П. Салихов \_\_\_\_\_ /

(подпись)

(И.О.Ф.)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Челябинск 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	2
1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	5
1.1 Существующие представления о механизме твердофазного восстановления металлов .....	9
2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	15
2.1 Материалы .....	15
2.2. Описание установок.....	17
2.3 Методика и описание экспериментов .....	21
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА, ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	24
3.1 Анализ исходных материалов.....	24
3.2 Восстановительный обжиг при 1200°С и выдержке 3 часа.....	24
3.3 Восстановительный обжиг при 1200°С и выдержке 2 часа.....	25
3.4 Восстановительный обжиг при 1400°С и выдержке 2 часа.....	26
3.5 Восстановительный обжиг при 1400°С и выдержке 1 час .....	28
3.6 Восстановительный обжиг при 1300°С и выдержке 4 часа.....	30
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	33
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	34

										Лист
										1
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР					

## ВВЕДЕНИЕ

Хром – элемент IVa группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, с молекулярной массой 51,9, плотностью 7,19 г/см<sup>3</sup> и температурой плавления 1875 °С.

Железо и хром образуют непрерывный ряд твердых растворов. При определенных условиях термической обработки в средней части системы железо-хром при температуре ниже 820 °С образуется  $\sigma$ -фаза (интерметаллическое соединение FeCr).

С углеродом хром образует карбиды Cr<sub>4</sub>C, Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, имеющие температуру плавления 1520, 1780, 1895 °С (соответственно).

Хром входит как легирующий элемент в очень многие стали и сплавы.

Хром обеспечивает коррозионную стойкость стали, особенно в окисленных средах начиная с содержания его в металле 11,07%, благодаря образованию на поверхности металла защитной плёнки окислов хрома. С увеличением содержания хрома растёт коррозионная стойкость нержавеющей сталей в атмосфере и в некоторых других коррозионных средах.

Хромовые руды состоят в основном из хромшпинелидов: хромит FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (46,5% Cr), магнохромит (Mg, Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (42% Cr), алюмохромит Fe (CrAl)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (37% Cr), хромпикотит (Mg, Fe)(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, содержащий 33% Cr и др. Хромшпинелиды содержат до 62% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, остальная часть приходится на окислы железа, алюминия, магния.

Химический состав хромшпинелидов колеблется в следующих пределах, %: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-61,7-63,8; MgO-13,3-15,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8,9-10,7; FeO-12,3-13,4.

Состав минералов, цементирующих в монолит зерна хромшпинелидов, непостоянен, основной цементирующий минерал – серпентин 3(Mg, Fe)O·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O·2H<sub>2</sub>O. Часто одновременно и в значительных количествах присутствуют тальк, хлорит, магнезит, разновидности кварца, гидроксиды железа.

Содержание оксида хрома в рудах зависит от густоты вкраплений зерен хромшпинелида во вмещающей породе и колеблется в пределах 30-63%.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		2

Кремнезем входит в состав цементирующих пород и находится в виде силикатов магнезия и алюминия. Оксиды магнезия, алюминия и железа находятся в составе хромшпинелидов и цементирующих пород. Содержание оксида кальция не превышает 2,5% и обусловлено включениями апатита, фосфорита и доломита. Содержание фосфора колеблется в пределах 0,003-0,05, серы – 0,001-0,01%. В незначительных количествах (десятые доли процента) отмечены никель, марганец, титан, кобальт, ванадий, медь и ряд других элементов.

Наиболее важными показателями при оценке качества хромовой руды являются:

а) содержание в нем окиси хрома; для получения хороших технико-экономических показателей при производстве феррохрома желательно, чтобы содержание окиси хрома в руде было не ниже 45%;

б) отношение концентраций окиси хрома и закиси железа, которое не должно быть ниже 2,5; такое соотношение обеспечивает получение сплава с 60% Cr;

в) количество и состав пустой породы, которые определяют количество шлака, получающегося при плавке; чем больше шлака, тем больше расход электроэнергии на его плавление и перегрев, тем больше расход электроэнергии на его плавление и перегрев, тем больше потери хрома со шлаком.

В настоящее время, процесс производства углеродистого феррохрома заключается в жидкофазном восстановлении углеродом (углерод в твёрдом состоянии) металлов из оксидов. При этом образуются карбиды железа и хрома, а также соединения со смешанным катионным наполнением (например  $(Fe, Cr)_7C_3$ ). Затем жидкая фаза разделяется на металлическую и шлаковую.

Жидкофазный процесс производства феррохрома достаточно исследован, применяется в промышленных масштабах. Но восстановление металла с предварительным плавлением шихтовых материалов связано с большими энергетическими затратами на нагрев и плавление руды, образующийся шлак требует добавления флюсующих оксидов для образования легкоплавких соединений.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						3
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Восстановление без плавления шихтовых материалов позволит сократить затраты электроэнергии, расходы шлакообразующих элементов. Таким способом может быть способ твердофазного восстановления железа и хрома из богатой хромовой руды. При этом металлы восстанавливаются из оксидов без плавнения, а образование металлической и шлаковой фазы происходит в твёрдом виде.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		4

## 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Технический прогресс требует от металлургической промышленности постоянного улучшения качества производимого металла. На сегодняшний день шихтой для производства металла является не только рудные компоненты и восстановители, но и различные компоненты для легирования и раскисления стали.

Одним из главных компонентов является хром. В промышленных масштабах хром начали получать (1866-70 гг.) в виде феррохрома, восстанавливая хромовую руду углеродом [1, 2]. Тогда хром получил распространение в металлургии в виде феррохрома и в виде чистого металла. Широко используется технически чистый низкоуглеродистый алюминотермический хром, содержащий 98-99 % Cr. Находит применение также силикотермический хром, получаемый восстановлением  $Cr_2O_3$  кремнием. Хром входит в состав многих жаропрочных сплавов [1, 2]. Также хром применяется для нанесения антикоррозионных и декоративных покрытий, восстановления изношенных деталей машин. Основная область применения хрома и феррохрома – выплавка легированных и антикоррозионных сталей, хромистых бронз и чугунов, специальных сплавов.

Коррозионностойкие стали (особенно устойчивые против коррозии при высоких температурах) могут содержать до 30-40% Cr. Добавка до 3% Cr к обычным углеродистым сталям значительно повышает их механические свойства. Стали с содержанием 5-6% Cr отличаются повышенным сопротивлением коррозии. При содержании хрома более 10% стали приобретают высокую коррозионную стойкость [3].

Подсчитано, что объем продаж хромовой руды составляет около 3 млн.т. в год. Примерно половина этого объема предназначена для использования в металлургии, остальная часть – в производстве огнеупоров, химической и литейном производствах.

Объемы производства хромовой руды определяются прежде всего уровнем потребности в феррохроме – основном продукте, производимом из этого сырья. В свою очередь, спрос на феррохром определяется, главным образом, изменениями

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		5

в производстве стали. Определяющими факторами спроса на феррохром являются:

- уровень производства стали и литейного чугуна;
- виды производимых сталей и литейного чугуна;
- технологии выплавки стали и чугуна.

Для оценки влияния себестоимости высокоуглеродистого феррохрома на его конкурентоспособность полезно рассмотреть его стоимостную структуру:

Доля затрат на производство, %

Статья затрат:

руда хромовая	27,38
восстановитель	14
электроды	1,63
электроэнергия	17,62
заработная плата	9,83
разное	13,76
транспортировка	15,78
Итого	100

Вполне естественно, что относительное значение каждой составляющей себестоимости является функцией удельного расхода (количества затрат на единицу продукции), а также цен на единицу продукции и для различных регионов они могут быть различными. Что касается себестоимости высокоуглеродистого феррохрома, одинаково важными являются цены на руду, электроэнергию и восстановитель. Стоимости этих компонентов тесно связаны, в свою очередь, с ресурсообеспеченностью региона. Затраты на транспортировку также включены, так как ферросплавы продаются обычно по цене, включающей доставку.

Таким образом, немалую роль играет удаленность производителя от потребителей и вид используемого транспорта. Категория "иное" охватывает некоторые сырьевые материалы, различные расходные материалы, затраты на сбыт и управление, техническое обслуживание, ремонт и т.п.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		6

В отношении ресурсов хромовой руды, как уже указывалось выше, позиции нескольких стран находятся вне всякой конкуренции, так как ее запасы не только географически сконцентрированы, но еще и контролируются небольшой группой поставщиков. Цены на качественную хромовую руду намного превышают затраты на ее добычу и транспортировку, отражая олигополистическую природу этой отрасли. В результате, те производители феррохрома, которые имеют доступ к дешевой руде, получают огромные преимущества в стоимости сырья.

По сравнению с другими ферросплавами (исключая марганцевые) индустрия феррохрома характеризуется относительно высокой степенью вертикальной интеграции: четко проявляется тенденция к сближению между производителями руды и производителями феррохрома. Доля интегрированных производителей, по-видимому, будет увеличиваться и в дальнейшем. Получая доступ к дешевой руде производители феррохрома усиливают свои позиции в конкурентной борьбе и снижают риски на рынке хромовой руды.

Кроме того, благодаря лучшему и более стабильному использованию производственных мощностей, снизились затраты на добычу единицы продукции.

И, наконец, производители руды добились частичного или полного контроля над недорогими модернизированными предприятиями поблизости от главных рынков.

Крупное увеличение экспорта хромовой руды из Казахстана обеспечило не интегрированных западных производителей феррохрома рудой по конкурентоспособной цене. Реструктуризация Казахской индустрии хрома самым непосредственным образом повлияла на конкурентоспособность позиции не интегрированных производителей феррохрома на Западе, в России и, до некоторой степени, в Китае.

Выбор восстановителя диктуется его наличием и стоимостью, но ограничен требованиями качества (возможно более низкие содержания серы и фосфора), физических (электрическая проводимость, прочность) и химических (зола, летучие, реакционная способность).

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		7



Поскольку большинство вредных примесей, содержащихся в восстановителях, в конечном итоге оказываются в продуктах плавки, качество его играет исключительно важную роль в получении высокочистого феррохрома.

Используемые для производства феррохрома восстановители характеризуются значительными различиями в зависимости от географического положения источника, а также используемых технологий.

Как правило, стоимость руды и восстановителя для неинтегрированных производителей соответствует ценам мировых рынков, и зачастую основным источником разницы в цене являются транспортные затраты.

Технология выплавки феррохрома, используемая различными производителями, может в значительной степени варьироваться. Различия касаются, в первую очередь, предварительной подготовки руды (ее окускование различными методами - брикетирование, окомкование, агломерация), подготовки шихты (предварительный нагрев и/или восстановление), вида основного технологического агрегата (традиционные трехфазные ферросплавные печи с закрытой дугой, печи постоянного тока, в том числе плазменные) и т.п. В отличие от других видов ферросплавов, производство феррохрома характеризуется большим количеством и разнообразием патентованных технологий.

Еще одним дополнительным показателем конкурентоспособности по себестоимости является доля эксплуатационных затрат, понесенных в местной валюте. Этот показатель тесно связан с ресурсными условиями, которые подразумевают наличие и стоимость сырья на месте, а также другие затраты.

Ввиду предъявляемых специфических требований, цены на восстановители подвергаются сильному давлению со стороны соображений компенсации эквивалента в долларах США. Для не интегрированных производителей этот фактор также имеет место и в отношении руды. Расходы на электроэнергию и заработную плату при этом устанавливаются, как правило, в местной валюте [3].

Энергетические затраты на производство феррохрома велики также как и сырье. Снижение потребления электрической энергии, либо доступ к источнику дешевой электрической энергии могли бы стать хорошим конкурентным

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

преимуществом среди производителей феррохрома. Поэтому в последнее время всё больше исследований проводится на различных шихтовых материалах для исследования процессов твердофазного восстановления хрома из руды. Сейчас процесс производства феррохрома осуществляется в закрытых рудовосстановительных печах с проплавлением шихты, восстановлением металлов из оксидов твёрдым углеродом, образование карбидов хрома и железа, отдельный выпуск металла и шлака. Процесс идет при непрерывной подаче шихтовых материалов сверху, выпуск готового продукта и шлака осуществляется с нижней части печи. Поскольку углеродистый феррохром плавится при температуре примерно 1550°C, шлак должен иметь температуру примерно 1650°C [4]. Твердофазное восстановление начинается при температуре примерно 1150°C [5]. Разница температур между жидкофазным и твердофазным восстановлением дает большое сокращение в расходе электрической энергии.

На сегодняшний день нет четкого представления о едином механизме твердофазного восстановления. Рассмотрим существующие представления о механизме твердофазного восстановления, подробный анализ которых можно найти в литературе [6–14].

### 1.1 Существующие представления о механизме твердофазного восстановления металлов

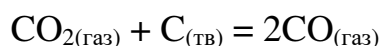
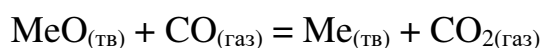
Основные схемы углеродотермического восстановления металлов из оксидов это: контактно-диффузионное (прямое) взаимодействие; газификация восстановителя (косвенное взаимодействие); газификация (испарение) оксида; диссоциация оксида; электрохимический механизм.

Контактно-диффузионное взаимодействие. Схема предложена Буакло (W. Bouklon) в 1930-х годах. Восстановление согласно этому механизму идет при контакте твердых фаз оксида и восстановителя по реакции  $MeO_{(ТВ)} + C_{(ТВ)} = Me_{(ТВ)} + CO\uparrow$ . Восстановление этим методом удовлетворяет термодинамическим условиям восстановления, но не согласуется с кинетическими показателями

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9

экспериментов: твердофазное взаимодействие в экспериментах проходит со значительно большей скоростью, чем это допускает контактно-диффузионный механизм. Низкая скорость восстановления по этому механизму обуславливается тем, что после прохождения реакции восстановления в месте непосредственного контакта оксида и восстановителя образуется слой продуктов реакции (Me и CO). Дальнейшая скорость восстановления лимитируется скоростью диффузии через слой продуктов реакции и идет по квадратичной зависимости.

Газификация восстановителя. В 1885 году Л. Грюнер выдвинул точку зрения согласно которой карботермическое восстановление осуществляется через газовую фазу посредством образования промежуточного продукта – монооксида углерода. Так газообразный монооксид является непосредственным восстановителем, а роль твёрдого углерода сводится к регенерации монооксида из продукта восстановления оксида – диоксида углерода.



Процесс с участием твёрдой и газообразной фаз протекает в несколько стадий. Помимо процессов диффузии в твёрдой фазе, химического взаимодействия и кристаллохимических превращений в твёрдой фазе необходимо учитывать процесс доставки газового восстановителя к поверхности реагирования, а также процессы адсорбции восстановителя и десорбции газообразного продукта восстановления.

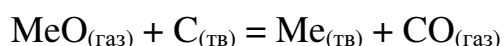
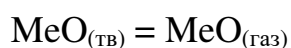
Двухстадийная схема косвенного восстановления устраняет кинетические затруднения в описании карботермического восстановления, но термодинамические. А именно, углеродотермическое восстановление проходит для многих металлов при температуре менее 750°C, когда регенерация монооксида углерода невозможна. Кроме того, углеродотермическое восстановление ряда прочных оксидов часто наблюдается при температуре, когда регенерация CO возможна, но согласно термодинамическим расчетам монооксид не может восстанавливать эти оксиды. Для устранения этих противоречий допускают появление различных промежуточных вспомогательных веществ.

										Лист
										10
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР					

таких как углеводороды, «недоокись» углерода, газообразный активный углерод и др.

Помимо отмеченных противоречий двухстадийной схемы остаются необъясненными кристаллохимические превращения в оксиде, особенно на заключительном этапе, когда решетка оксида превращается в решетку металла.

Газификация (испарение) оксида. Это представление о механизме карботермического восстановления оксидов основывается на гетерофазном восстановлении, ключевую роль в котором играет газификация восстанавливаемого оксида. Оксид, испаряясь со своей поверхности, конденсируется непосредственно на восстановителе, где и происходит химическая реакция восстановления. Это можно показать следующими реакциями

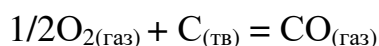
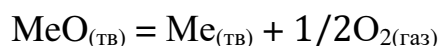


Это представление о механизме восстановления не показывает как удаляется монооксид углерода от места протекания реакции. Реакция протекает на границе конденсированный оксид – восстановитель. Таким образом, отвод CO должен происходить через слой конденсированного оксида, но диффузия двухатомных молекул ещё более затруднена, чем диффузия кислорода.

Ещё одна проблема применения этих представлений к описанию карботермического восстановления это то, что должны происходить одновременно два противоположных процесса: испарение и конденсация. Эту проблему некоторые исследователи пытались объяснить допущением, что при испарении оксида состав пара не соответствует составу твёрдого оксида – при испарении происходит частичная диссоциация молекул с образованием нестехиометрических оксидов, полимеризация молекул в газовой фазе и т.д. Действительно, эксперименты показали образование низших оксидов и отмечено увеличение скорости восстановления углеродом, но механизм этого ускорения не объяснен.

										Лист
										11
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР					

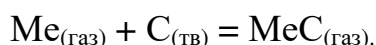
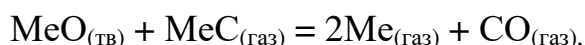
Диссоциация оксида. Эта схема разрабатывалась Тамманом (G. Tamman) в 1920–30-х годах и развита в трудах российских металлургов в последующие годы. Согласно этой точке зрения, основная роль в процессе восстановления термодинамически не очень прочных оксидов принадлежит диссоциации этого оксида и выделению атомарного или молекулярного кислорода по реакции



Наличие углерода повышает скорость диссоциации оксидов за счет связывания продукта реакции диссоциации – кислорода. Выделяющийся при диссоциации атомарный кислород обладает большой реакционной способностью и взаимодействие его с углеродом может протекать при весьма низких значениях температуры, при которых реакции взаимодействия с молекулярным кислородом и тем более диоксидом углерода невозможны.

Роль этой точки зрения ограничена кругом термодинамически не очень прочных оксидов.

Газокарбидная схема. Предложена Б.В. Львовым [15]. Предполагается, что восстановление идет за счет переноса углерода к оксиду металла газообразными карбидами восстанавливаемого металла:



Принципиальным в этой схеме является участие газообразных атомов восстанавливаемого металла, причем количество атомов в газовой фазе не зависит от условий сублимационного равновесия  $\text{Me}_{(\text{тв})} = \text{Me}_{(\text{газ})}$ , что может быть справедливым для малых расстояний от поверхности оксида, соизмеримых с длиной свободного пробега атомов. Существование газообразных карбидов металлов подтверждается масс-спектрометрическими и спектральными исследованиями.

Схема восстановления неустойчивыми газовыми частицами. Схема предложена Г.П. Швейкиным [13] и развита В.Д. Любимовым, Г.П. Швейкиным с сотрудниками [16]. В данной схеме основная роль отводится неустойчивым

										Лист
										12
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР					

газообразным углеродсодержащим молекулам, в частности – субоксиду  $C_3O_2$ . Субоксид образуется в результате окисления твердого углерода монооксидом углерода CO или малыми количествами кислорода. Существование  $C_3O_2$  доказано экспериментально масс-спектрометрическим методом анализа; определены термодинамические характеристики субоксида  $C_3O_2$ . Будучи неустойчивым соединением,  $C_3O_2$  распадается на монооксид углерода и атомарный углерод  $C^*$ . Последний выделяется на поверхности твердого оксида и является его непосредственным восстановителем:

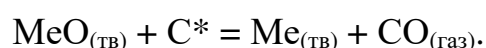
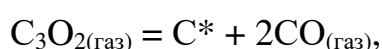
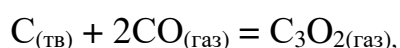


Схема сочетает в себе элементы газокарбидной схемы восстановления (транспортировка атомов углерода к оксиду металла) и традиционной двухстадийной схемы - на этапе адсорбционного распада субоксида  $C_3O_2$ , для которого поверхность оксида металла является катализатором.

По мнению некоторых авторов [17] неоправданно в принципе отводить определяющую роль в процессе восстановления случайным реагентам, которые если и могут присутствовать в реакционном пространстве, то в малых количествах. Также весьма неопределенным и противоречивым является взгляд на процессы диффузии в кристаллической решетке, поскольку из объема оксида к поверхности одновременно перемещаются и катионы и анионы, т.е. оксид в целом. Также в этой схеме остаются необъясненными кристаллохимические превращения в оксиде, особенно на заключительном этапе, когда решетка оксида превращается в решетку металла.

Электрохимический механизм. Согласно этой точке зрения процесс восстановления происходит благодаря диффузии кислорода в кристаллической решетке оксидов. При этом электроны от кислорода остаются распределенными по образовавшейся вакансии. Таким образом, образуется комплекс «вакансия – катион (катионы) с другим зарядом». «Лишние» электроны локализуются на катионах в ближайшем окружении вакансии, причем в первую очередь на

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		13

катионах, имеющих наибольшее сродство к кислороду. Если в ближайшем окружении все катионы имеют равное сродство, то электроны легко переходят от одного катиона к другому, сопровождая вакансию от места её появления до места её стока. В местах стока, в качестве которых выступают дефекты кристаллической решетки оксида, вакансии бесследно исчезают, а поступившие с ними электроны остаются локализованными на катионах. Поэтому в местах стока вакансий накапливаются катионы с постепенно уменьшающимся вплоть до нуля зарядом. Это приводит к формированию в этом месте металлического зародыша.

Существенные моменты электрохимической схемы восстановления кусковых руд:

- газовая фаза не участвует в процессе восстановления внутри кусков руды;
- диффундируют только анионы кислорода, механизм диффузии – эстафетный сдвиговой по анионным вакансиям;
- металл выделяется в глубине куска руды и в глубине зерен минералов, а не на их поверхности в местах контакта оксида с восстановителем.

### Заключение по главе 1

#### Цели и задачи исследования

Целью данной работы является твёрдофазное селективное восстановление железа из хромового концентрата Аганозерского месторождения, а также оценить влияние содержания оксидов железа на процессы восстановления металлов в хромитах.

#### Задачи исследования:

- получение карбидов железа и хрома твердофазным восстановлением из руды;
- объяснение результатов экспериментов при помощи существующих представлений о механизмах восстановления металлов из оксидов.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

## 2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1 Материалы

В качестве исходных материалов были взяты хромовый концентрат Аганозерского месторождения, измельченный графит.

Хромовый концентрат Аганозерского месторождения (1) отличается от хромовых руд Кемпирсайского месторождения (2) более высоким содержанием оксида железа (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав хромовых концентратов (масс. %)

	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S
1	47,65	22,85	10,75	0,80	9,90	8,00	0,0020	0,0090
2	51,0	12,2	19,16	0,40	7,0	7,2	0,033	0,032

Руда большей частью состоит из хромшпинелидов. Результаты химического анализа пробы хромшпинелидов, как правило, отражают не только состав хромшпинельного вещества, но и тех минералов, которые находились с ним в ассоциации, и в тех или иных количествах сохранились в пробе после ее обогащения. Даже когда проверка под микроскопом в процессе обогащения пробы не показывает присутствия нерудных минералов или их ничтожно малые количества, химическим анализом всегда обнаруживается присутствие кремнезема в количестве 0,2 % и более, CaO и H<sub>2</sub>O, т.е. компонентов, чуждых составу хромшпинелида. Поэтому пересчету анализа на химическую и структурную формулы должен предшествовать учет минералов примесей и изъятие их из данных химического анализа. Для этого важно знать, какие минералы сопутствуют хромшпинелиду и какой состав имеют эти минералы [18].

В пробах, подвергающихся химическому анализу, можно ожидать присутствия любого из минеральных представителей руд и пород массива, а также минералов из тонкодисперсных включений внутри зерен хромшпинелидов,

									Лист
									15
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР				



освободиться от которых какими-либо методами обогащения не представляется возможным ввиду чрезвычайно малых их размеров.

Обычно минеральный состав хромитовых руд очень простой. Кроме главного рудообразующего минерала - хромшпинелида - присутствуют серпентин, оливин, редко моноклинный пироксен и амфибол типа хромактинолита, иногда хромовые хлориты (кеммерерит, родохром), очень редко гранат (уваровит) и фуксит. Когда силикаты руд представлены преимущественно серпентином, в заметном количестве присутствуют пылевидный магнетит и водные оксиды железа. В гипогенно-метаморфизованных рудах весьма характерно наличие хлоритов, иногда брусита, а по периферии в зернах хромшпинелидов и по трещинкам в них возникают магнетит, гематит и некоторые другие минералы оксидов железа [18].

Установить присутствие микровключений в хромшпинелидах можно как при помощи электронной микроскопии, так и с помощью обычной световой оптики, в прозрачных шлифах при увеличении в 700 раз и более и достаточно сильном источнике света в участках зерен хромшпинелида, обладающих наиболее хорошей просвечиваемостью. Особенно удобно использование клиновидных сколов зерен [18].

Итак, прежде всего, обращают на себя внимание компоненты, чуждые составу хромшпинелида, но почти всегда устанавливающиеся спектральным и химическим анализом в пробах хромшпинелидов. Среди них следует отметить  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

К компонентам, входящим в состав хромшпинелидов, но способных присутствовать и в форме минералов-примесей, относятся  $\text{MgO}$  и  $\text{TiO}_2$ .

Исключение из анализов этих последних элементов по формулам периклаза, брусита и ильменита производится лишь после обязательного установления минералов под микроскопом [18].

Металлургические свойства хромовых руд сильно зависят от реакционной способности хромшпинелида при карботермическом восстановлении [20].

Реакционная способность хромшпинелида во многом определяется строением кристаллической решетки, наличием в ней различного рода дефектов.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

Дефектность структуры хромшпинелида возникает в результате гетеровалентного изоморфизма между двухвалентными и трехвалентными катионами и сопровождается явлениями нестехиометричности химического состава и обращением структуры хромшпинелида [18].

## 2.2. Описание установок

Эксперимент проводился в печи Таммана.

Печь Таммана представляет собой трансформатор, корпус и графитовый нагреватель печи. На клеммах трансформатора (шинах) укреплен цилиндрический корпус печи диаметром 300–400 и высотой 300–350 мм. Нагревателем служит графитовая труба диаметром 50–70 мм, закрепленная между двумя медными латунными контактами сверху и снизу. Пространство между контактами и водоохлаждаемым корпусом печи засыпается термоизоляцией. Печь может работать как в горизонтальном, так и вертикальном положении. Для улучшения электрического контакта на криптол, засыпанный между трубой и корпусом, ставят асбестовое кольцо, на него набивают слой графитового порошка и уже потом устанавливают стальное кольцо, имеющее отверстие, через которое свободно проходит графитовая труба. Для предохранения внутренней поверхности графитовой трубы от окисления её можно обмазывать пастой, состоящей из корунда и огнеупорной глины. Для более высоких температур можно изготавливать пасту из плавленого магнезита с добавкой жидкого стекла. Массу либо наносят слоями, либо заливают в трубу и после некоторой выдержки выливают из трубы. Сначала трубу сушат в термостате и далее до 1500–1600 °С непосредственно в печи.

Недостатком графитовых нагревателей и графитовой термоизоляции является необходимость исключения контакта их с окисляющей средой. Кожухи печей, в которых засыпана изоляция, должны быть герметичными, чтобы исключить проникновение воздуха. Желательно, чтобы графитовые печи работали в вакууме или нейтральной атмосфере.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		17

Кожухи печи выполнены с водяным охлаждением. Неотъемлемой частью печей сопротивления являются экраны. При увеличении числа экранов до 20–25 можно существенно повысить температуру в печи. Близкие к нагревателю экраны делают из вольфрамовой, а остальные – из молибденовой жести. Экраны могут быть изготовлены в виде набора цилиндров или в виде спирали из ленты, на которой делаются насечки двумя параллельными линиями. При свертывании ленты в спираль эти насечки позволяют получить довольно заметный промежуток между витками спирали, поэтому общая толщина стенки из 25 экранов ~ 12 мм [21].

При экспериментах в муфельной печи использовали корундовый тигель, в печи Таммана использовали графитовый тигель.

Корундовые тигли имеют следующий состав, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  98,3–99,0;  $\text{TiO}_2$  0,7–0,8;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,03–0,07;  $\text{SiO}_2$  0,20–0,30. Изделия из оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  производят методом литья, протяжки из керамических масс, литья под давлением.

#### *Метод литья*

Для производства изделий этим методом готовят суспензию из необходимого огнеупорного материала и заливают ее в гипсовую форму, которая обезвоживает отливку. Для получения высококачественного тонкостенного изделия необходимо, чтобы суспензия имела высокую плотность. Заливать суспензию в форму и вынимать готовые изделия нужно быстро. Для того чтобы частицы суспензии не слипались, в хлопья добавляют немного дефлокулянта, например смесь силиката натрия и карбоната натрия или фосфата натрия.

Суспензии должны иметь определенную величину рН и вязкость ~ 0,5–5,0 Па·с, количество воды не превышает 25%. Смесь для суспензии должна быть приготовлена из частиц различного размера. Удовлетворительные результаты дают смеси, состоящие из 10–20% частиц размером <10-6 м, 60–80% размером (1–10) 10-6 м и 10–20% размером > 10-5 м. Для повышения сухой прочности изделий в сухую форму заливают на 2 мин 0,2%-ный раствор натриевого альгината. Альгинат натрия, остающийся на стенках формы, образует мембрану. Литье в такую форму повышает сухую прочность, предотвращает трещинообразование и

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		18

облегчает выемку изделий. Формы готовят из гипса по всем правилам литейной технологии с литейной чашей, литником, выпаром на модели, покрытой слоем жирной суспензии. Гипс замешивают в пропорции 3,5 части воды на 4 части гипса, размешивают, встряхивают и заливают в модель, стоящую в контейнере. Через 30 мин форму снимают и сушат при 60°C. Перед литьем форму замачивают. После отливки изделия формуют, сушат и обжигают при высокой температуре.

#### *Прессование.*

Набивку изделий производят в закаленных стальных пресс-формах. Смесь для прессования должна иметь >30% мелкой фракции. Для получения плотных изделий можно смешивать низко- обожженные и высокообожженные порошки.

Для прессования чистых оксидов используют связки: фториды, крахмал, каучук, парафиновые эмульсии, поливиниловый спирт. Связки добавляют в количестве до 15%. Для оксидов BeO, MgO, ThO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> могут быть использованы желатиновые растворы из хлоридов, для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO — растворы фосфатов. При прессовании под давлением 0,35–0,7 МПа применяют увлажненные смеси. В зависимости от состава прессованное изделие подвергают обжигу при 1450–1500°C, оксидные изделия обжигают при 1750–2100°C. Для отжига прессованные тигли располагают на постели из крупнозернистого песка того же состава один на другом в пере- вернутом положении. Большие тигли или трубы ставят в перевернутом положении на необожженную коническую подставку.

Для соединения огнеупорных изделий применяют цементы, состоящие из 7% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 20% пластичной глины и 73% шамота; вместо жидкого стекла можно применять Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Высокоогнеупорной связкой является соединение 3 CaO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Цементы, содержащие эту связку, при соответствующем наполнителе могут применяться вплоть до 1500 °C.

#### *Изготовление тиглей плавильных печей*

Тигли небольших вакуумных индукционных печей изготавливают из 70% MgO электроплавленого и 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Масса для набивки состоит из 25% MgO фракции 2–3 мм и 10% MgO фракции 1–2 мм, 15% MgO фракции 0,09–1, 20% MgO фракции 0,08 мм, 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фракции 0,10 мм и 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фракции

						22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			19

0,01—0,10 мм. Для набивки тиглей применяют также смеси из 80% MgO и 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или из 94% MgO и 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Набивку тигля производят послойно вокруг графитового шаблона, обернутого волнистым картоном. Перед набивкой тигля изолированный индуктор изнутри покрывают слоем обмазки, состоящей из смеси винифлексового лака с маршаллитом или тальком (65%) и бакелитом (35%), можно применять стеклоткань, которую приклеивают к катушке индуктора жидким стеклом. Также применяют обмазку из 50% цирконовой муки, 25% электрокорунда № 100 и 25% электрокорунда № 300 на этил-силикате. Процесс спекания начинается на воздухе, после достижения 600–800 °С ток выключают и откачивают печь до 2,6 кПа, затем печь снова нагревают до 1700 °С и постепенно доводят температуру до 2500 °С без откачки так, что давление в печи повышается до 30 кПа, перед открыванием печи производят продувку ее азотом.

В другом режиме спекания тигель медленно нагревают в течение 1 ч до 150 °С, затем в течение 30 мин до 600 °С, выдерживают 30 мин; нагревают за 30 мин до 1400 °С, выдерживают 15–20 мин; далее нагревают за 5 мин до 2000 °С. Для набивки тигля из оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> смесь приготавливают из 60% электрокорунда К100, 30% К36, 10% глинозема, массу увлажняют до 4% раствором декстрина, набивку ведут вокруг металлического шаблона. Тигель сохнет на воздухе 12—20 ч, затем включают печь на 4 ч на малую мощность и в последующие 4 ч доводят шаблон до расплавления. Для удаления шаблона первую плавку проводят на чугуне, затем при помощи графитового шаблона производят оплавление поверхности стенок.

Глазурованные стенки предотвращают взаимодействие металла с футеровкой.

Тигли открытых печей набивают из смеси 50% магнезитового порошка и измельченного, бывшего в употреблении термостойкого магнезитохромитового кирпича (20% фракции 2–4 мм, 35% фракции 1–2 мм, 35% пыли, 8% каустического магнезита, 1% молотого плавикового шпата, 1% глины), после хорошего перемешивания добавляют ~ 4% воды. Кислые тигли набивают из кварцита, содержащего >95% SiO<sub>2</sub>. Смесь составляют из 35% фракции 1,5–3,5 мм

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		20

и 65% фракции 0–1,5 мм. к массе добавляют 1,5% борной кислоты. Тигли из доломита для печи Таммана делают следующим образом. После дробления доломита до фракции <0,5 мм к нему примешивают 8–10%  $P_2O_5$ . Который одновременно служит связкой. Для удаления влаги производят сушку при 600–700 °С. Для связки добавляют бензол и машинное масло в соотношении 3:1.

Массу прессуют и отжигают при 1400°С, затем снова дробят, перепрессовывают и отжигают при 1600°С. После этого доломит измельчают и составляют смесь из 40% фракции 0,5–0,25 мм, 25% фракции 0,25–0,10 мм и 35% фракции 0,1 мм.

Затем снова добавляют смазку и уже из этой массы прессуют тигли.

При изготовлении тигля из известки для получения хорошего сцепления необходимы очень чистая известь и высокоогнеупорная связка, в качестве которой используют 1%  $Cr_2O_3$ . Тигли обжигают при 2000 °С. Известковые тигли нельзя хранить на воздухе.

Для исследования расплавленных шлаков готовят тигли из ортосиликата кальция, а также из карбоната кальция и кварцевой муки, из смеси 37%  $SiO_2$  и 63%  $CaO$ , с добавками соединений бора, фосфатов или щелочей [21].

### 2.3 Методика и описание экспериментов

Первый эксперимент проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана). В рабочее пространство печи устанавливалась тигель с образцом. В тигель помещали образцы в виде окатыша хромового концентрата с жидким стеклом и графитом. Печь герметизировали, нагревали до температуры 1200°С и выдерживали 3 часа.

Второй эксперимент проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана). В рабочее пространство печи устанавливалась тигель с образцом. В тигель помещали образцы в виде окатыша хромового концентрата с жидким стеклом и графитом. Печь герметизировали, нагревали до температуры 1200°С и выдерживали 2 часа.

										Лист
										21
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР					

Третий эксперимент проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана). В рабочее пространство печи устанавливались два корундовых тигля с образцами. В первый тигель помещали образцы хромового концентрата в виде порошка <0,63 мм и восстановитель с избытком в виде частиц графита размером примерно <1мм. Во второй тигель помещали образцы в виде окатыша хромового концентрата с жидким стеклом и графитом. Второй тигель устанавливался рядом с первым. Печь герметизировали, нагревали до температуры 1400°C и выдерживали 2 часа.

Четвертый эксперимент проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана) при температуре 1400°C с выдержкой 1 час. В качестве образцов были взяты: хромовая руда Кемпирсайского месторождения, хромовый концентрат Аганозерского месторождения и пыль №4 цеха Актюбинского ферросплавного завода (АЗФ). В первых трех тиглях поместили вышеуказанные три вида материала, с избытком восстановителя в виде частиц графита размером примерно <1мм. Поверх этих тиглей были расположены такие же образцы без восстановителя.

Пятый эксперимент проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана) при температуре 1300°C с выдержкой 4 часа. В качестве образцов были взяты: хромовая руда Кемпирсайского месторождения, хромовый концентрат Аганозерского месторождения и пыль №4 цеха Актюбинского ферросплавного завода (АЗФ). В первых трех тиглях поместили вышеуказанные три вида материала, с избытком восстановителя в виде частиц графита размером примерно <1мм. Поверх этих тиглей были расположены такие же образцы без восстановителя.

После каждой выдержки печь отключали и образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. После эксперимента охлажденные с печью образцы заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом и электронном микроскопах. Химический состав фаз определяли микрорентгеноспектральным методом на микроскопе JSM-6460LV фирмы JEOL.

											Лист
											22
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР						

## Заключение по главе 2

Подготовленные эксперименты подтвердили теоретические знания по вопросам твердофазного восстановления металлов из руд. Полученные результаты объясняются теоретическими знаниями, изложенными в литературном обзоре данной работы.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23



### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА, ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Анализ исходных материалов

##### Рисунок 1 – Фотографии с оптического микроскопа исходных поверхностей

Исходный хромовый концентрат состоит из рудных зерен и вкраплений «пустой породы».

##### Рисунок 2 - Концентрат в исходном состоянии (а) и в окатыше (б)

Таблица 2

Содержание элементов (атомн. %) в концентрате

Спектр	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Na
1а	60	9.4	6.4			19.0	5.2	
2а	61	8.7	6.7			18.1	5.9	1.6
3а	64				6.6		29.7	
4а	60	23.3		13.6			2.7	
5а	70						30.5	
6а	63	9.8	5.9			14.9	6.4	
1б	54	9.6	7.0	0.7		21.2	6.0	

#### 3.2 Восстановительный обжиг при 1200°C и выдержке 3 часа

В первом эксперименте исследовали образцы результатов восстановительного обжига при 1200 °С, времени выдержки герметизированной печи до 3 часов. Образцы были в виде окатыша хромового концентрата с жидким стеклом и графитом.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24

На оптических фотографиях результатов данного эксперимента видно, что добавка в окатыш жидкого стекла, изолирующего поверхность шпинелида от непосредственного контакта с углеродом, привело к увеличению скорости образования карбидного слоя на поверхности зёрен концентрата.

Рисунок 3 – Оптические снимки результатов первого эксперимента  $t = 1200^\circ\text{C}$  и время выдержки 3 часа.

Рисунок 4 – Результаты первого эксперимента при анализе на сканирующем электронном микроскопе  $t = 1200^\circ\text{C}$  и время выдержки 3 часа

Таблица 3

Содержание элементов (атомн. %) после восстановительного обжига

Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cr	Fe
1	71						21.0	8.4
2		61.1	2.8	2.3	1.7	32.1		

### 3.3 Восстановительный обжиг при $1200^\circ\text{C}$ и выдержке 2 часа

Во втором эксперименте при  $1200^\circ\text{C}$  время выдержки 2 часа были использованы хромовый концентрат в порошковом виде. Восстановление не прошло полно по всему объему зерна, всего лишь частично выделяются металлическая фаза.

На оптических снимках наиболее отчетливее видны восстановления катионов железа с хромом из оксидов выделяется преимущественно металлическая фаза на поверхности зерен хромовых руд, нежели в объеме. Практически во всех зернах выделяются плотная металлическая корка.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		25

Рисунок 5 – Оптические снимки результатов первого эксперимента  $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и время выдержки 2 часа

Согласно электронно-сканирующему анализу фазы выделившегося на поверхности зерна соответствует карбидам хрома и железа. На значительном расстоянии в объеме зерна от поверхности контакта твердого углерода образуются фазы металлического феррохрома FeCr. На незначительном расстоянии от границы металлической фазы углеродистого феррохрома образуется новая фаза форстерит

Рисунок 6 – Результаты второго эксперимента при анализе на сканирующем электронном микроскопе  $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и время выдержки 2 часа

Таблица 3

Содержание элементов (атомн. %) после восстановительного обжига

Спектр	C	O	Mg	Al	Cr	Fe
1	52				24.8	23.3
2	68				23.4	9.1
3		52.1	16.0	8.7	19.1	4.1
4		42.5	19.3	14.0	18.1	6.5

### 3.4 Восстановительный обжиг при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержке 2 часа

В третьем эксперименте при температуре  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и времени выдержки 2 часа в качестве образцов использовали смесь порошков концентрат – графит и окатыш.

Рисунок 7 - Оптические снимки результатов третьего эксперимента  $t = 1400$  °С и время выдержки 2 часа (концентрат без жидкого стекла)

Рисунок 8 - Оптические снимки результатов третьего эксперимента  $t = 1400$  °С и время выдержки 2 часа (концентрат со жидким стеклом в виде окатыша)

В эксперименте с прямым контакте углерода с хромовым концентратом на поверхности рудных зёрен присутствуют относительно крупные выделения металлов в виде несплошной оболочки, а в мало изменённом внутреннем объёме зёрен – в виде мелких металлических включений, часто образующих строчки или даже сплошные протяженные выделения. Между наружной металлической оболочкой и внутренней мало изменённой частью зерна видна прослойка изменённой оксидной фазы

Рисунок 9 - Результаты второго эксперимента при анализе на сканирующем электронном микроскопе  $t = 1400$  °С и время выдержки 2 часа (концентрат без жидкого стекла)

Таблица 4

Содержание элементов (атомн. %) после восстановительного обжига

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe
Спектр 1						100		
Спектр 2		23.1	17.9	6.1			40.5	12.4
Спектр 3	55						31.1	13.6
Спектр 4		59.6	25.3		13.7			1.4
Спектр 5	100							

В образце с использованием окатыша результаты аналогичные с результатами с первого эксперимента.

Рисунок 10 - Результаты второго эксперимента при анализе на сканирующем электронном микроскопе  $t = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и время выдержки 2 часа (концентрат со жидкого стеклом в виде окатыша)

Таблица 5

Содержание элементов (атомн. %) после восстановительного обжига

Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cr	Fe
Спектр 1	73						25.4	1.6
Спектр 2	66						32.1	2.3
Спектр 3		67.4	4.0	3.1	4.3	21.2		
Спектр 4		67.7	3.6	4.0	3.5	21.2		

### 3.5 Восстановительный обжиг при $1400^{\circ}\text{C}$ и выдержке 1 час

Рисунок 11 - Оптические снимки результатов четвертого эксперимента  $t = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и время выдержки 1 час (концентрат без засыпки восстановителя)

Рисунок 12 - Оптические снимки результатов четвертого эксперимента  $t = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и время выдержки 1 часа (концентрат с восстановителем)

После восстановительной выдержки при температуре  $1400^{\circ}\text{C}$  и с выдержкой одного часа, в четвертом эксперименте, относительно крупные выделения металлов обнаруживаются в виде не сплошной оболочки, а в объёме зёрен присутствуют мелкие металлические образования в виде отдельных

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		28



Спектр 2		65.8	21.4		10.9		1.9	
Спектр 3							89.8	10.2
Спектр 4	44	35.7					20.4	

### 3.6 Восстановительный обжиг при 1300°C и выдержке 4 часа

Рисунок 15 - Оптические снимки результатов пятого эксперимента  $t = 1300$  °C и время выдержки 4 часа (концентрат без засыпки восстановителя)

Рисунок 15 - Оптические снимки результатов пятого эксперимента  $t = 1300$  °C и время выдержки 4 часа (концентрат с восстановителем)

Увеличение продолжительности выдержки при температуре 1300°C до 4-х часов принципиальных изменений в характере распределения продуктов восстановления не обнаруживается (рис. 3, а). Только при непосредственном контакте углерода с рудными зёрнами наружная оболочка зёрен, состоявшая ранее из карбидов хрома и железа, практически исчезла, сохранились лишь её отдельные участки, а из материала этих оболочек сформировались самостоятельные сфероподобные образования (рис. 3, а; спектр 1-3). Во внутреннем объёме зёрен в виде мелких металлических строчек образуется сплав хрома и железа (рис. 3, а; спектр 4). Также, в шпинели выделяется шлаковая прослойка с содержанием оксида магния и алюминия.

Рисунок 16 - Результаты пятого эксперимента при анализе на сканирующем электронном микроскопе  $t = 1300$  °C и время выдержки 4 часа (концентрат с восстановителем)

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		30

Таблица 8

Содержание элементов (атомн. %) после восстановительного обжига

Спектр	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Ni
Спектр 1				8.1	63.7	28.2	
Спектр 2				9.7	64.7	25.6	
Спектр 3				20.5	36.2	42.0	1.3
Спектр 4					91.4	8.6	
Спектр 5	55	38.8	5.8				
Спектр 6					94.6	5.4	

В образце без засыпки восстановителя на поверхности рудных зёрен выделение металлических частиц не происходит. Только из магнезиальной силикатной фазы выделяется железо и никель (рис. 3, б).

Рисунок 17 - Результаты четвертого эксперимента при анализе на сканирующем электронном микроскопе  $t = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и время выдержки 4 часа (концентрат без засыпки восстановителя)

Таблица 9

Содержание элементов (атомн. %) после восстановительного обжига

Спектр	O	Mg	Al	Cr	Fe	Ni
Спектр 1					96.9	3.1
Спектр 2	59	10.5	7.1	18.0	5.1	

### Заключение по главе 3

В эксперименте при непосредственном контакте углерода с рудными зёрнами сначала на поверхности и внутри зёрен появлялись металлические частицы. С увеличением продолжительности выдержки металл на поверхности превращался в карбиды, между карбидной фазой и поверхностью шпинелида появлялась

										Лист
										31
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР					



силикатная фаза, в которой переходил ранее выделившийся сплав. Исследование состава «шлаковой» прослойки между карбидами на поверхности рудного зерна и поверхностью малоизменённого шпинелида показало, что в её формировании участвуют в основном кремний и магний, растворенные в шпинелиде.

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 и третий новообразованный слой, содержащий оксиды магния, алюминия и сплав железа и хрома. Добавка в окатыш жидкого стекла, изолирующего поверхность шпинелида от непосредственного контакта с углеродом, привело к увеличению скорости образования карбидного слоя на поверхности зёрен концентрата.

После восстановительной выдержки при непосредственном контакте углерода с рудными зёрнами относительно крупные выделения металлов обнаруживаются в виде не сплошной оболочки, а в объёме зёрен присутствуют мелкие металлические образования в виде отдельных строчек. Между наружной оболочкой и внутренней мало изменённой частью зерна видна более тёмная прослойка изменённой оксидной фазы, обогащённой более лёгкими элементами.

В образцах без засыпки восстановителя на поверхности рудных зёрен выделение металлических частиц не происходит. Только из магнезиальной силикатной фазы восстанавливается железо и никель.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		32

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами был проделан и проанализирован ряд экспериментов, в результате чего можно сделать следующие выводы по работе:

- Экспериментально подтверждена возможность твёрдофазного восстановления из порошкообразной руды без окомкования;
- подтверждено, что первичным продуктом восстановления является металлический сплав, а не сплав карбидов. Карбидообразование является вторичным процессом взаимодействия уже восстановленного металла с углеродом. Восстановление происходит по схеме электрохимических процессов, в которых твёрдоэлектролитным материалом являются силикатные фазы;
- при повышенном содержании оксидов железа в процессе восстановления принципиальных изменений не обнаруживается.
- Выявленные особенности селективного восстановления металлов в кристаллической решётке сложных оксидов могут быть основой для освоения ресурсо- и энергосберегающих технологий их селективного извлечения из бедных и комплексных руд без плавления руды и при использовании низкосортного каменного угля в качестве восстановителя и энергоносителя.
- в следствии извлечения аниона кислорода из кристаллической решетки комплексного оксида образуется анионная вакансия с двумя «лишними» электронами, являющимися носителями металлических свойств. Восстановительный процесс в зерне хромшпинелида осуществляется перемещением «лишних» электронов и анионных вакансий в следствии нагрева, от места их образования к местам стока внутри оксидной фазы зерна хромшпинелида, в следствии чего в местах стока начинается образование металлической фазы;
- образование карбидов происходит в следствии науглераживания первичного металла на поверхности оксида хромшпинелида, а также продиффундированного металла сквозь шлаковую оболочку. Первичное образование карбидов происходит по вершинам кристаллической решетки оксида хромшпинелида;

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		33

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Популярная библиотека химических элементов: в 2-х кн. / Колл.авторов. – М.: Наука, 1983. Кн.1 – 576 с.
2. Свойства элементов: Справ. изд. /Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Metallurgia, 1985. – 672 с.
3. Хром Казахстана. Гриненко В.И., Поляков О.И., Гасик М.И. и др. – М.: Metallurgia, 2001. – 416 с.
4. Электрометаллургия стали и ферросплавов: Учебник для вузов. Поволоцкий Д.Я., Рошин В.Е., Мальков Н.В. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgia, 1995. – 592 с.
5. Metallurgia хрома. Н.П. Лякишев, М.И. Гасик – М.: ЭЛИЗ. 1999. – 582 с.
6. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. – М.: Metallургиздат, 1957. – 646 с.
7. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Metallургиздат, 1962. – Ч. 1. – 671 с.
8. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М.: Metallurgia, 1956. – 515 с.
9. Хауффе К. Реакции в твёрдых телах и на их поверхности. – М.: ИЛ, 1961. – Т. 1. – 412 с.; – М.: ИЛ, 1963. Т. 2. – 275 с.
10. Состояние теории восстановления окислов металлов / Г.И. Чуфаров, М.Г. Журавлев, В.Ф.Балакирев, А.Н. Мень // Механизм и кинетика восстановления металлов. – М.: Наука, 1970. – С. 7–15.
11. Механизм углетермического восстановления окислов металлов / С.Т. Ростовцев, В.К. Симонов, А.К. Ашин, О.Л. Костелов // Механизм и кинетика восстановления металлов. – М.: Наука, 1970. – С. 24–31.
12. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, С.Б. Шеболдаев. – М.: Metallurgia, 1976. – 360 с.
13. Швейкин Г.П. Особенности механизма восстановления окислов тугоплавких металлов углеродом // Физико-химические основы и механизм реакций в твёрдых телах. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1976. – С. 172–188.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		34

14. Топорищев Г.А., Волков В.С., Гетманчук В.М. О механизме углетермического восстановления окиси хрома // Восстановительные процессы а производстве ферросплавов. – М.: Наука, 1977. – С. 132–135.

15. Львов Б.В. О механизме и кинетике карботермического восстановления оксидов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1986. – № 1. – С. 4–9.

16. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом / В.Д. Любимов, Г.П. Швейкин, Ю.Д. Афонин, Т.А. Тимощук, В.Н. Шалагинов, М.В. Калачева, С.И. Алямовский // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 2. – С. 57–66.

17. Роцин А.В. Кристаллохимические преобразования в оксидах при металлизации бедных и комплексных железосодержащих руд: диссертация / А.В. Роцин. – Челябинск, 2007. – 260 с.

18. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. Хромиты Кемпирсайского плутона. – М.: Наука, 1968. –198 с.

19. Хромиты СССР / Под ред. А.Г. Бетехтина. – т.1, 2 – Л.: Изд-во АН СССР, 1937, 1940.

20. Толканов О.А., Михайлов Г.Г., Хворов П.В., Миронов А.Б., Пашкеев И.Ю. Карботермическое восстановление хромшпинелида дефектной структуры из некоторых месторождений Урала // Уральский геологический журнал. – 2001. – № 5(23). – С. 193–208

21. Линчевский Б.В. Техника металлургического эксперимента: Учеб. Пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1992. – 240 с.

					22.04.02.2017.192.00.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		35