

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.243.881

Бигеев В.А., Потапова М.В., Макарова И.В., Юдин Д.В.

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОНИКЕЛЯ СЕЛЕКТИВНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ БЕДНЫХ ЖЕЛЕЗОХРОМОНИКЕЛЕВЫХ РУД

Аннотация. В черной металлургии никель является ценным легирующим элементом, применяемым при производстве нержавеющей, жаростойких, кислотоупорных марок стали. Для развития ферроникелевого производства в РФ предлагается вовлечь в переработку комплексные забалансовые железохромоникелевые руды Халиловского месторождения, которые в настоящее время не используются. В работе были изучены зависимости степеней восстановления элементов железохромоникелевой руды от степени извлечения железа, необходимые для выбора состава и разработки технологии получения ферроникеля. Обожженное рудное сырье подвергалось селективному карботермическому восстановлению на лабораторной установке УЭШП-6. В полученном ферроникеле содержание Ni с увеличением расхода восстановителя уменьшалось с 65 до 3%, P – с 0,68 до 0,38%, S – с 0,19 до 0,10%. Степень извлечения никеля при степени восстановления железа 1% составила всего 50%, при 5% – 65–75%, при 20% – 95%. Содержание оксидов железа в частично восстановленном расплаве с увеличением расхода коксика снизилось с 61 до 53%, а NiO – с 0,192 до 0,010%. Из полученных зависимостей следует, что восстанавливать менее 5% железа нецелесообразно из-за низкой степени извлечения никеля (менее 70%). Рациональная степень восстановления железа из рудного сырья – 5–10%, что соответствует содержанию никеля в получаемом ферросплаве Ni–10–20%, фосфора – P–0,3–0,5%, серы – S–0,08–0,09%. Очевидно, что получаемый черновой ферроникель нуждается в рафинировании, прежде всего в дефосфорации.

Ключевые слова: железохромоникелевая руда, селективное восстановление, никель, ферроникель, легирование.

Введение

Одним из важнейших металлов, применяемых для выплавки легированных сталей, является никель. В России для выплавки высококачественных никелевых сталей в основном используется металлический никель (~99% Ni), высокая цена которого не способствует развитию производства никельсодержащих марок стали. В то же время в нашей стране ощущается дефицит относительно дешевых никелевых ферросплавов с содержанием никеля 10–20% [1–6].

Серьезным дополнительным источником для увеличения производства ферроникеля могут служить железохромоникелевые руды Халиловского месторождения (Оренбургская обл.), запасы которых значительны. Переработка этих руд существующими способами не нашла широкого применения ввиду их бедности как по никелю, так и по железу [7].

Железохромоникелевая руда Халиловского месторождения, запасы которой составляют 10 млн т бурых железняков (Ni ~ 0,4–0,5%, Cr ~ 1,7%, Fe ~ 37%) [8, 9], является комплексным сырьем, содержащим по крайней мере три полезных элемента, которые могут быть извлечены из него пирометаллургическим способом – это железо, никель и хром. Такое извлечение имеет место при доменной плавке. Получаемый при этом природнолегируемый металл является прекрасным литейным чугуном. Для переработки этой руды в послевоенные годы

был построен Орско-Халиловский металлургический комбинат с полным металлургическим циклом.

Но природнолегируемый чугун, получаемый в доменной печи из Халиловской руды, практически непригоден для высокоэффективного передела в сталь, так как главным элементом передела чугуна в сталь является окислительное рафинирование металла, во время которого основная доля хрома (>80 %) окисляется и переходит в шлак, который становится гетерогенным и низкотекучим (вязким) из-за высокого содержания оксидов хрома в нем. Такой шлак усложняет ведение плавки в любом сталеплавильном агрегате. К тому же основные показатели работы доменных печей при переделе железохромоникелевых руд почти в два раза хуже, чем при плавке обычного рудного сырья [10].

Неэффективность передела халиловской руды в доменных печах была понята уже в первые годы работы ОХМК. Тогда академик И.П. Бардин предложил испытать один из вариантов недоменного (бескоксового) восстановления: твердофазное (низкотемпературное) восстановление в трубчатой печи. Этот способ прямого восстановления руды во вращающейся печи заключался в том, что измельченный железорудный концентрат поступал из бункера по желобчатому транспортеру в слегка наклоненную вращающуюся печь, где он двигался сверху вниз противоточно газу, содержащему CO и H₂. Температура в печи составляла 950°C. Восстановительный газ вдвухался с температурой 1250–1500°C через устройство, на нижнем конце которого находилось отверстие для спуска образу-

ющего шлака. Выгрузка губки происходила с нижнего конца печи [11].

Результат внедрения вышеописанного способа оказался неудовлетворительным: производительность агрегата была ничтожно мала (около 100 т в сутки), а получаемый продукт использовался только в качестве присадки в доменную печь. Кроме того, непригодность процесса твердофазного бескоксового восстановления железохромоникелевых руд связана с тем, что они являются бедными по содержанию железа и трудно поддаются обогащению. Пустая порода при твердофазном восстановлении не отделяется от полученного металла.

В 1958 г. на ОХМК был построен и пущен дуплекс-цех, в котором предусматривались предварительное удаление хрома из чугуна, получение полупродукта в кислом (бессемеровском) конвертере и стали из полупродукта (с добавкой лома) в основной мартеновской печи. Недостатками использования данного процесса являются:

- увеличение капиталовложений;
- высокая себестоимость стали, связанная с эксплуатацией двух агрегатов;
- необходимость четкой синхронизации работы двух агрегатов – конвертера и мартеновской печи;
- потеря никеля, хрома, глинозема за счет рассеивания их по продуктам плавки.

После десятилетней работы дуплекс-процессом комбинат от него отказался и в 1971 г. перешел на монопроцесс: получение стали из хромоникелевого чугуна в основной мартеновской печи [10].

Таким образом, в настоящее время экономически целесообразной и технически приемлемой технологии переработки железохромоникелевых руд не существует.

В МГТУ им. Г.И. Носова на кафедре металлургии и химических технологий комплексное никельсодержащее сырье, к которому относятся железохромоникелевые руды, предлагается перерабатывать методом селективного (избирательного) восстановления,

который основан на предварительном извлечении никеля и части железа из рудного сырья и дальнейшем восстановлении оставшегося оксидного расплава с получением чугуна.

В настоящей работе ставилась задача изучить зависимости степеней восстановления элементов железохромоникелевой руды от степени извлечения железа. Эти характеристики необходимо знать для выбора состава и разработки технологии получения ферроникеля.

Методы и результаты

Эксперименты по восстановлению железохромоникелевой руды проводились в лаборатории кафедры литейного производства и материаловедения Магнитогорского государственного технического университета на однофазной установке УЭШП-6. В качестве шихтовых материалов в опытных плавках использовались:

- обожженная железохромоникелевая руда Халиловского месторождения;
- коксовая мелочь.

Химический состав проб руд и коксовой мелочи приведен в табл. 1 и 2.

Масса плавки составляла 1 кг руды. Количество восстановителя варьировалось в зависимости от требуемой степени восстановления железа. Расчетный расход восстановителя на частичное восстановление руды с целью получения черного ферроникеля представлен в табл. 3.

Всего было проведено 24 плавки (по три плавки с каждым расчетным расходом восстановителя). В общей сложности было проплавлено 25 кг руды. Анализ выполнен рентгеноспектральным методом по методике количественного химического анализа НДП № 104-МС-14-99 на многоканальном спектрометре ARL-8680-S.

Ниже, в табл. 4 и 5, приводится химический анализ ферроникеля и шлака по выпускам.

Таблица 1

Химический состав проб железохромоникелевой руды, %

Номер пробы	Fe _{общ}	SiO ₂	CaO	NiO	S	P	Cr	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂
1	41,4	25,7	1,62	0,85	0,035	0,15	1,78	8,52	3,40	0,68	0,58
2	42,3	23,8	1,68	0,77	0,080	0,17	1,89	9,12	2,85	0,65	0,66

Таблица 2

Химический состав коксовой мелочи

C	S	H ₂ O	Зола	Летучие
84,15	0,34	0,35	12,49	3,02

Таблица 3

Расход восстановителя

Степень восстановления железа, %	1	2	3	4	5	10	15	20
Расход коксика кг/100 кг руды	0,32	0,47	0,62	0,76	0,91	1,64	2,38	3,11

Таблица 4

Химический анализ проб металла опытных плавов

Расход коксика, кг/100 кг	Номер плавки	Массовая доля химических элементов, %						Извлечение, %	
		Ni	C	Si	Mn	S	P	Ni	Fe
0,32	1	64,35	0,01	Сл.	Сл.	0,090	0,68	73,5	0,75
	2	57,73	0,01	Сл.	Сл.	0,076	0,59	70,5	0,95
	3	65,05	0,03	Сл.	Сл.	0,060	0,58	80,4	0,70
0,47	1	33,91	0,01	Сл.	Сл.	0,069	0,54	77,3	2,70
	2	47,48	0,02	Сл.	Сл.	0,056	0,58	76,3	1,49
	3	39,89	0,01	Сл.	Сл.	0,070	0,43	70,1	2,08
0,62	1	32,3	0,03	Сл.	Сл.	0,035	0,57	85,2	2,95
	2	30,76	0,01	Сл.	Сл.	0,086	0,68	92,5	3,15
	3	28,14	0,01	Сл.	Сл.	0,061	0,56	83,7	3,64
0,76	1	22,98	0,01	Сл.	Сл.	0,032	0,56	93,5	4,77
	2	21,45	0,03	Сл.	Сл.	0,090	0,54	89,8	5,12
	3	23,59	0,01	Сл.	Сл.	0,077	0,52	94,4	5,20
0,91	1	20,31	0,02	Сл.	Сл.	0,090	0,51	97,0	5,55
	2	18,42	0,02	Сл.	Сл.	0,084	0,41	87,6	6,30
	3	17,92	0,01	Сл.	Сл.	0,101	0,52	89,3	6,52
1,64	1	10,96	0,24	Сл.	Сл.	0,060	0,37	99,2	11,68
	2	8,63	0,06	Сл.	Сл.	0,016	0,42	88,8	15,10
	3	12,76	0,03	Сл.	Сл.	0,087	0,38	95,6	9,83
2,38	1	8,01	0,08	0,05	Сл.	0,005	0,40	98,7	15,26
	2	7,51	0,13	0,02	Сл.	0,140	0,36	94,5	17,11
	3	6,33	0,03	0,05	Сл.	0,089	0,34	91,9	20,03
3,11	1	3,55	0,14	0,14	Сл.	0,075	0,33	97,3	38,63
	2	5,18	0,059	0,04	Сл.	0,082	0,31	99,5	25,80
	3	2,98	0,19	0,54	Сл.	0,053	0,38	98,5	47,06

Таблица 5

Химический анализ проб шлака опытных плавов

Расход коксика, кг/100 кг	Номер плавки	Массовая доля химических элементов, %								
		SiO ₂	MnO	NiO	Fe _{общ}	S	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
0,32	1	25,13	0,69	0,192	43,73	0,023	0,161	2,23	25,82	2,01
	2	24,68	0,61	0,128	43,75	0,021	0,172	2,22	27,97	2,67
	3	25,76	0,71	0,172	43,96	0,023	0,164	2,14	26,95	2,26
0,47	1	25,18	0,69	0,128	43,44	0,023	0,161	2,15	26,74	3,14
	2	24,98	0,58	0,155	43,61	0,023	0,158	2,17	27,24	3,16
	3	25,67	0,68	0,196	42,48	0,024	0,160	2,18	27,33	3,28
0,62	1	25,47	0,70	0,097	43,35	0,024	0,160	2,19	27,51	3,18
	2	26,03	0,75	0,049	43,33	0,024	0,161	2,11	26,48	3,18
	3	27,05	0,81	0,108	43,21	0,024	0,160	2,04	25,59	3,05
0,76	1	25,75	0,71	0,047	43,01	0,024	0,156	2,16	27,08	3,22
	2	25,85	0,68	0,068	42,83	0,023	0,158	2,17	27,34	3,17
	3	25,96	0,66	0,037	42,95	0,025	0,161	2,15	26,85	3,26
0,91	1	25,88	0,73	0,020	41,58	0,024	0,158	2,28	28,59	3,02
	2	25,98	0,71	0,083	42,68	0,024	0,157	2,16	27,12	3,24
	3	26,02	0,72	0,072	40,79	0,024	0,057	2,32	29,07	3,25
1,64	1	26,85	0,74	0,006	42,54	0,25	0,153	2,08	26,11	3,35
	2	27,40	0,75	0,079	40,79	0,25	0,150	2,16	27,27	3,42
	3	28,27	0,78	0,059	39,64	0,024	0,146	2,20	27,55	3,53
2,38	1	27,44	0,75	0,009	40,78	0,027	0,150	2,18	27,36	3,52
	2	27,75	0,76	0,039	40,30	0,026	0,149	2,47	25,63	3,43
	3	28,27	0,77	0,058	39,64	0,026	0,146	2,36	28,16	3,47
3,11	1	32,09	0,882	0,012	34,54	0,03	0,127	2,28	28,58	3,74
	2	29,37	0,807	0,004	38,21	0,027	0,141	2,17	27,29	4,15
	3	34,19	0,94	0,013	40,81	0,032	0,017	1,58	19,78	4,22

В полученном ферроникеле содержание Ni с увеличением расхода восстановителя уменьшалось с 65 до 3%, P – с 0,68 до 0,38%, S – с 0,19 до 0,10%. Степень извлечения никеля при степени восстановления железа 1% составила всего 50%, при 5% – 65–75%, при 20% – 95%. Содержание оксидов железа в частично восстановленном расплаве с увеличением

расхода коксика снизилось с 61 до 53%, а NiO – с 0,192 до 0,010%.

На рис. 1–3 представлены зависимости степеней восстановления никеля, фосфора и серы из рудного сырья от степени извлечения железа соответственно, построенные по экспериментальным данным.

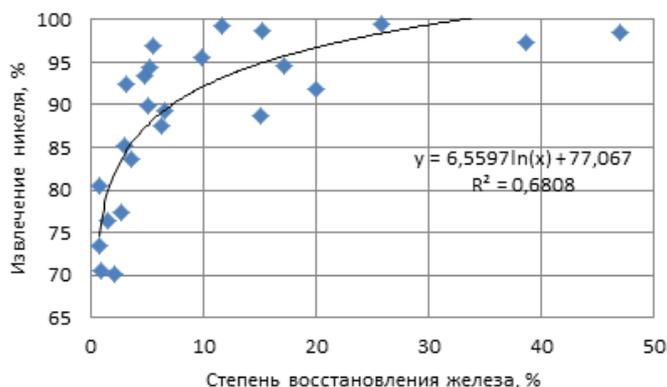


Рис. 1. Зависимость извлечения никеля из рудного сырья от степени восстановления железа

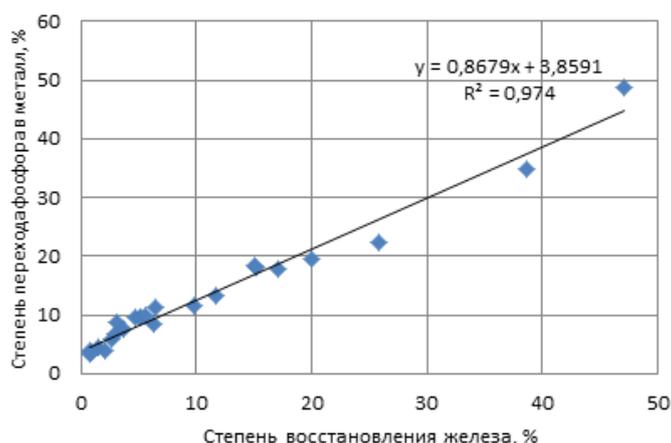


Рис. 2. Зависимость степени перехода фосфора в металл от степени восстановления железа из рудного сырья

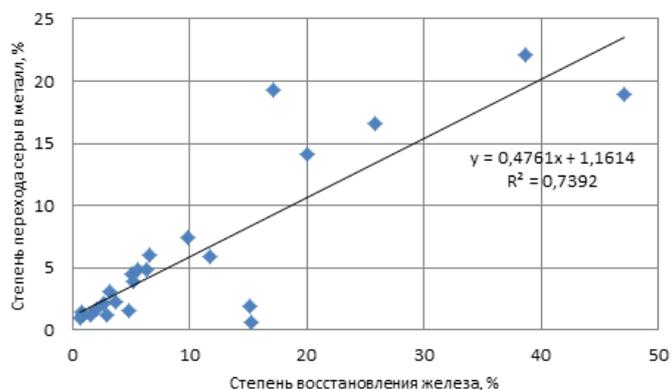


Рис. 3. Зависимость степени перехода серы в металл от степени восстановления железа из рудного сырья

Заключение

Результаты проведенных экспериментов показывают принципиальную возможность получения ферроникеля с очень высоким содержанием никеля (50–60%), но при таких концентрациях степень его извлечения достаточно низкая (50–60%), а содержание фосфора превышает 0,6%. Из полученных зависимостей следует, что восстанавливать менее 5% железа нецелесообразно из-за низкой степени извлечения никеля (менее 70%). Рациональная степень восстановления железа из рудного сырья – 5–10%, что соответствует содержанию никеля в получаемом ферросплаве Ni~10–20%, фосфора – P~0,3–0,5%, серы – S~0,08–0,09%. Очевидно, что получаемый черновой ферроникель нуждается в рафинировании, прежде всего в дефосфорации [3].

Получаемый железистый шлак (FeO~60%) после обогащения может быть направлен в металлургическое производство для получения чугуна, что дает возможность осуществления безотходной технологии переработки бедных железохромоникелевых руд.

Список литературы

1. Barkas J. Drivers and risks for nickel demand, 7th International China Nickel Conference, 2010, Shanghai, China.
2. Yucel O., Turan A., Yildirim H. Investigation of pyrometallurgical nickel pig iron (NPT) production process from lateritic nickel ores, TMS 2012, 141th Annual Meeting and Exhibition, 11-15 March 2012, Orlando, Florida, USA.
3. Kim J., Dodbiba G., Tanno H., Okayaa K., Matsuo S., Fujita T. Calculation of low-grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation, *Minerals Engineering*, 23 (2010) 282-288.
4. Johnson J.A., Cashmore B.C. and Hockridge R.J. Optimization of nickel extraction from laterite ores by high pressure acid leaching with addition of sodium sulphate, *Minerals Engineering*, 18 (2005) 1297-1303.
5. Sohn H.Y. Process modeling in non-ferrous metallurgy // *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes*. Oxford: Elsevier Ltd., 2014. Chapter 2.4. P. 701-838.
6. Raynor G.V., Rivlin V.G. Co-Fe-Ni in Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys. London: Inst. Metals, 1988, pp. 247-255.
7. Заякин О.В. Разработка рационального состава и технологии производства никельсодержащих ферросплавов из бедных окисленных никелевых руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: Ин-т металлургии Уральского отделения Российской академии наук, 2002.
8. Железорудная база России // под ред. В.П. Орлова. М.: Изд. ЗАО «Геоинформмарк», 1998. 848 с.
9. Рудные месторождения СССР. Т.1. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Недра, 1987.
10. Бигеев А.М. Металлургия стали. Челябинск: Металлургия, 1988. 480 с.
11. Костин В.Ф., Савельева Р.Н. Процессы и агрегаты для прямого получения железа: учеб. пособие. Свердловск: Изд-во УПИ им. Г.И. Кирова, 1983. 64 с.

Сведения об авторах

Бигеев Вахит Абдрашитович – доктор технических наук, профессор кафедры металлургии и химических технологий, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: v.bigeev11@yandex.ru

Потапова Марина Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии и химических технологий, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: marina_potapova8@mail.ru

Макарова Ирина Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии и химических технологий, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: m.irina1976@mail.ru

Юдин Данил Владиславович – студент кафедры бизнес-информатики, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: ydv2002@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

ABOUT OBTAINING FERRONICKEL BY SELECTIVE REDUCTION OF POOR IRONCHROMONICKEL ORE

Bigeev Vakhit A. – Professor of Metallurgy and Chemical Technologies Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: v.bigeev11@yandex.ru

Potapova Marina V. – Ph.D. (Eng), Associate Professor of Metallurgy and Chemical Technologies Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: marina_potapova8@mail.ru

Makarova Irina V. – Ph.D. (Eng), Associate Professor of Metallurgy and Chemical Technologies Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: m.irina1976@mail.ru

Yudin Danil V. – Student of Business Informatics Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: ydv2002@mail.ru

Abstract. In ferrous metallurgy, nickel is an extremely important alloying element used in the production of stainless, heat-resistant, acid-resistant steels. For the development of ferronickel production in the Russian Federation, it is proposed to involve into processing complex off-balance iron-chromium-nickel ores of the Khalilovskoye deposit, which are not used at the present. In this work, the dependences of the degrees of elements reduction from iron-chromium-nickel ore on the degree of extraction of iron were studied. This information is needed for the selection of the composition and development of the technology for ferronickel production. Burned ore raw materials were subjected to selective carbothermal reduction at the Slag Remelting laboratory unit. In the obtained ferronickel, the Ni content with an increase in the consumption of the reducing agent decreased from 65 to 3%, P - from 0.68 to 0.38%, S - from 0.19 to 0.10%. The nickel recovery rate at 1% iron reduction was only 50%, at 5% - 65–75%, at 20% - 95%. The content of iron oxides in the partially reduced melt with an increase in coke consumption decreased from 61 to 53%, and NiO - from 0.192 to 0.010%. Analysis of obtained dependences shows that it is not effective to recover less than 5% of iron due to the low degree of nickel recovery (less than 70%). The rational degree of iron reduction from ore raw materials is 5-10%, which corresponds to the nickel content in the finish ferroalloy Ni ~ 10-20%, phosphorus – P ~ 0.3-0.5%, sulfur – S ~ 0.08-0, 09%. Obviously, the resulting rough ferronickel needs refining, primarily dephosphorization.

Keywords: iron-chromium-nickel ore, selective reduction, nickel, ferronickel, alloying.

Ссылка на статью:

К вопросу получения ферроникеля селективным восстановлением бедных железохромоникелевых руд / Бигеев В.А., Потапова М.В., Макарова И.В., Юдин Д.В. // Теория и технология металлургического производства. 2021. №3(38). С. 4-9.
Bigeev V.A., Potapova M.V., Makarova I.V., Yudin D.V. About obtaining ferronickel by selective reduction of poor ironchromonickel ore. *Teoria i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2021, vol. 38, no. 3, pp. 4-9.