

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.243.881

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РАФИНИРОВАНИЯ ЧЕРНОВОГО ФЕРРОНИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО СЕЛЕКТИВНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЖЕЛЕЗОХРОМОНИКЕЛЕВЫХ РУД

**Аннотация.** Для развития никелевого производства в России предлагается вовлечь в переработку комплексные природно-легированные железохромоникелевые руды Халиловского месторождения, которые в настоящее время не используются ввиду их бедности как по железу, так и по никелю. Полученный селективным карботермическим восстановлением в лабораторных условиях черновой ферроникель нуждается в дефосфорации (содержание фосфора в металле может достигать 0,7 %). В работе экспериментально были получены зависимости коэффициента распределения фосфора от основности шлака и температуры металла. Также были определены интервалы плавления известково-железистых шлаков. На основании полученных результатов были сформулированы критерии выбора шлакового режима при дефосфорации чернового ферроникеля: необходимо иметь шлак, содержащий не менее 40% CaO и 20% FeO с основностью 3,0–3,5; температуру шлаковой ванны следует поддерживать на уровне 1550–1600 °С, образующиеся шлаки при данной температуре обладают невысокой вязкостью; важно обеспечить более полное перемешивание металла и шлака, что позволит увеличить дефосфорирующую способность последнего (продувкой инертным газом или водяным паром).

**Ключевые слова:** железохромоникелевая руда, селективное восстановление, черновой ферроникель, дефосфорация, известково-железистый шлак.

### Введение

Известно, что ферроникель является одним из наиболее дорогостоящих ферросплавов в черной металлургии. В переработку традиционно поступают руды с содержанием никеля не менее 0,8–1,2% [1–4].

Содержание никеля в рудах Халиловского месторождения в 2–4 раза ниже традиционного. Руда имеет следующий химический состав: Fe = 30–40%, Ni = 0,4–0,5%, Cr = 1–2%, S = 0,10–0,15%, P = 0,15–0,25%. По технологии селективного бескоксового восстановления, разработанной на кафедре металлургии и химических технологий Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, возможно получение чернового ферроникеля с таким же содержанием Ni, как в черновом ферроникеле, полученном из богатых руд (Ni~10–20%). Но этот черновой ферроникель отличается очень высоким содержанием фосфора [5, 6].

Дефосфорация чернового ферроникеля представляет наиболее ответственный этап разрабатываемой технологии, так как необходимо снизить содержание фосфора как минимум в 30–50 раз. Дефосфорация расплава с помощью известково-железистого шлака является самой дешевой и экологически менее безопасной. Технология имеет две существенные особенности по сравнению с дефосфорацией чугуна.

Во-первых, в черновом ферроникеле единственной примесью, участвующей в формировании шлака является фосфор. Поэтому основная доля массы шлака должна быть обеспечена шлакообразующей сме-

сью. Все необходимое количество шлака наводится с использованием извести, твердого окислителя и окислением железа.

Во-вторых, в чугуне содержание углерода обычно составляет 4–4,5%, при окислении которого образуются газы CO и CO<sub>2</sub> в количестве, вполне достаточном для перемешивания ванны, а также выделяется тепло, необходимое для нагрева ванны. В черновом ферроникеле содержание углерода составляет менее 0,05%, его окисление не обеспечит ни требуемого перемешивания, ни нагрева ванны. Поэтому перемешивание ванны необходимо обеспечить продувкой ее нейтральным газом, а нагрев должен быть обеспечен окислением металлической части железа. Следовательно, дутье, используемое при дефосфорации, должно состоять из инертного газа и кислорода.

В данной работе рассматривается вопрос экспериментального определения основных параметров процесса рафинирования чернового ферроникеля и разработки (формулировки) критериев выбора шлакового режима.

### Методы и результаты

Целью данной серии экспериментов являлось определение коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком и влияние на него различных параметров, а также определение интервалов температур плавления известково-железистых шлаков.

В качестве шихтовых материалов в опытных плавках использовались:

- ферроникель предыдущих плавков;
- известь;

- шамотный бой;
- металлизированные окатыши.

Ферроникель предыдущих плавков (620 грамм) загрузили в тигель и расплавили. Химические составы полученного металла и неметаллических материалов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав полученного ферроникеля, %

Ni	C	Si	S	P
15,56	0,07	0,10	0,09	0,42

Таблица 2

Химический состав неметаллических материалов, %

	Известь	Окатыши металлизированные	Шамотный бой
CaO	85,0	3,5	1,0
SiO <sub>2</sub>	2,0	5,0	60,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	86,0	2,0
FeO	-	1,3	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	2,0	37,0
MgO	2,0	1,0	-
MnO	-	0,1	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,05	-
S	0,1	0,05	-
CO <sub>2</sub>	9,0	-	-
H <sub>2</sub> O	1,0	1,0	-

Принимали, что основной флюс – известь обеспечивает все необходимое количество CaO, а дополнительные флюсы – окатыши – FeO, шамотный бой – SiO<sub>2</sub>.

Приближенный расход извести, окатышей и шамотного боя определялся по следующим формулам [7, 8]:

$$g_{изв} = \frac{g_{шл} \cdot (CaO)_{шл}}{(CaO)_{изв}}, \quad (1)$$

- где  $g_{изв}$  – расход извести, кг;
- $(CaO)_{шл}$  – содержание CaO в шлаке, %;
- $g_{шл}$  – расход шлака, кг;
- $(CaO)_{изв}$  – содержание CaO в извести, %;

Химический состав и количество рафинированного ферроникеля

Расход шлака, г/100 г металла	Номер опыта	Массовая доля химических элементов, %						Масса металла, г	Температура ванны, °C
		Ni	C	Si	Mn	S	P		
10	1	15,78	0,03	0,4	Сл.	0,06	0,01	81	1580
	2	15,66	0,03	0,5	Сл.	0,01	0,03	91	1565
	3	16,01	0,04	0,11	Сл.	0,03	0,02	80	1580
15	4	15,59	0,08	0,14	Сл.	0,02	0,01	88	1610
	5	15,95	0,04	0,09	Сл.	0,03	0,01	95	1620
	6	15,88	0,05	0,15	Сл.	0,01	0,01	92	1560

Таблица 4

$$g_{окат} = \frac{g_{шл} \cdot (FeO)_{шл}}{(FeO)_{окат}}, \quad (2)$$

- где  $g_{окат}$  – расход окатышей, кг;
- $(FeO)_{шл}$  – содержание FeO в шлаке, %;
- $(FeO)_{окат}$  – содержание FeO в окатышах, %;

$$g_{ш.б.} = \frac{g_{шл} \cdot (SiO_2)_{шл}}{(SiO_2)_{ш.б.}}, \quad (3)$$

- где  $g_{ш.б.}$  – расход шамотного боя, кг;
- $(SiO_2)_{шл}$  – содержание SiO<sub>2</sub> в шлаке, %;
- $(SiO_2)_{ш.б.}$  – содержание SiO<sub>2</sub> в шамотном бое, %.

Приняли возможные пределы изменения химического состава начального шлака: CaO = 40–50%; SiO<sub>2</sub> = 12–18%; ΣFeO = 20–30%; остальные оксиды (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и др.) = 10–15%. Выбрали начальный состав шлака: CaO = 40%; SiO<sub>2</sub> = 12%; ΣFeO = 20%; остальные оксиды = 20%.

Расчетный расход материалов в зависимости от изменения количества шлака приведен в табл. 3.

Таблица 3

Расходы неметаллических материалов, г

Расход шлака, % от массы металла	Материал		
	Известь	Окатыши	Шамот
10	4,5	2,3	2,0
15	5,3	3,5	3,0

Сделали шесть навесок ферроникеля по 100 г. Было проведено 6 плавков по 3 плавки с каждым количеством шлака. Взвешенная шихта подавалась к установке. На дно тигля помещался ферроникель, зажигалась дуга между днищем тигля и верхним электродом. По расплавлению металла в тигель подавались сыпучие материалы. Количество извести, окатышей и шамота варьировалось в зависимости от требуемого расхода шлака (см. табл. 3). Средняя продолжительность плавки составляла 30 мин. Температуру жидкой ванны измеряли с помощью термопары. Затем полученные шлак и металл выливались, металл отделялся от шлака. Состав и количество металла и шлака по плавкам представлены в табл. 4 и 5.

Химический состав и количество полученного шлака

Расход шлака, г/100 г металла	Номер опыта	Массовая доля химических элементов, %							Масса шлака, г	Основность шлака
		SiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
10	1	14,91	0,02	22,28	0,13	5,33	49,95	8,68	21	67
	2	11,09	Сл.	21,29	0,11	6,24	48,1	8,75	11	73
	3	13,39	Сл.	19,44	0,13	4,67	49,53	7,12	17	69
15	4	15,27	Сл.	23,06	0,16	3,55	51,01	7,99	29	52
	5	17,05	0,01	21,72	0,16	4,16	51,43	8,73	25	50
	6	12,67	Сл.	22,30	0,19	3,11	53,26	8,45	19	77

Зависимость коэффициента распределения фосфора от основности шлака представлена на рис. 1.

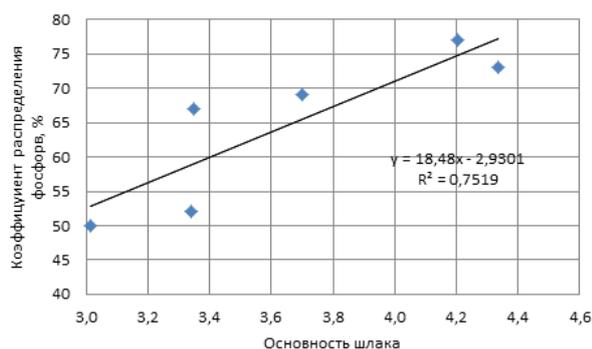


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения фосфора от основности шлака

Из рисунка видно, что при увеличении основности коэффициент распределения фосфора увеличивается. Полученная зависимость является достоверной с доверительной вероятностью 0,87.

Зависимость коэффициента распределения фосфора от температуры ванны жидкого металла представлена на рис. 2.

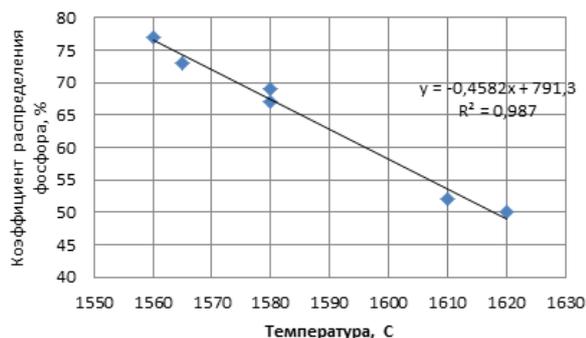


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения фосфора от температуры

Из рисунка видно, что при увеличении температуры коэффициент распределения фосфора уменьшается. Полученная зависимость является достоверной с доверительной вероятностью 0,89.

Определение температур начала и конца плавления полученных шлаков. В этой серии экспериментов определялась температура плавления известково-железистых шлаков. Содержание CaO в шлаке составляет 40–50%, а FeO – 20–22% (см. табл. 5). Температура плавления такого известково-железистого шлака, согласно диаграмме плавкости, составила ~ 1500°C [9].

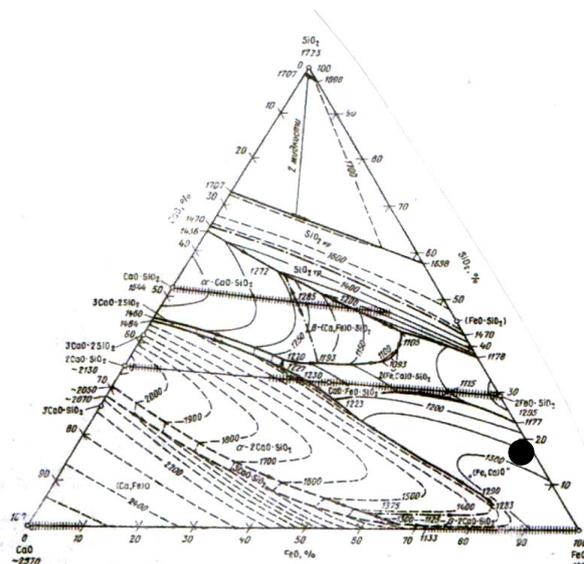


Рис. 3. Политермическое изображение диаграммы состояния CaO-Fe<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub>

Определение температур начала и конца плавления рафинировочных шлаков производилось визуальным методом на микрочастице с нагревательным элементом из платины.

Проба шлака предварительно размельчалась до величины зерна менее 0,05 мм. Навеска наносилась на нагревательный элемент в место расположения термомпары. При проведении опытов за температуру начала плавления принимали температуру, при которой в зоне плавления на нагревательном элементе появлялись капельки жидкого материала. За конец плавления принимали температуру, при которой последние крупинки шлака перешли в расплав.

Температуры начала и конца плавления полученных шлаков представлены в табл. 6.

Таблица 6

Температуры начала и конца плавления шлаков  
опытных плавок

Номер опыта	Температура начала плавления, °С	Температура конца плавления, °С
1	1380	1410
2	1380	1400
3	1360	1390
4	1400	1430
5	1400	1420
6	1400	1430

На основании результатов проведенных опытов по определению коэффициента распределения фосфора  $L_p$  и температуры начала и конца плавления рафинировочных шлаков принято решение наводить известково-железистый шлак принятого ранее химического состава ( $\text{CaO} = 40\text{--}50\%$ ;  $\text{SiO}_2 = 12\text{--}18\%$ ;  $\Sigma\text{FeO} = 20\text{--}30\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и др.  $10\text{--}15\%$ ). Шлак с таким содержанием основных компонентов обладает высокой рафинирующей способностью ( $L_p = 50\text{--}70\%$ ) [10], имеет температуру плавления на уровне  $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$  и при перегреве на  $50\text{--}100^\circ\text{C}$  будет иметь достаточную жидкоподвижность.

#### Заключение

Лабораторные исследования свойств полученного металла и конечного шлака позволили сформулировать критерии, определяющие выбор шлакового режима при дефосфорации чернового ферроникеля:

1) необходимо иметь шлак, содержащий не менее  $40\%$   $\text{CaO}$  и  $20\%$   $\text{FeO}$  с основностью  $3,0\text{--}3,5$ . Такой шлак получается путем подачи извести и оксидов железа на стадию рафинирования;

2) температуру шлаковой ванны следует поддерживать на уровне  $1550\text{--}1600^\circ\text{C}$ , образующиеся шлаки при данной температуре обладают невысокой вязкостью;

3) важно обеспечить более полное перемешивание металла и шлака, что позволит увеличить дефосфорирующую способность последнего (продувкой инертным газом или водяным паром).

#### 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

#### Список литературы

1. Swinbourne D.R. (2014) Understanding ferronickel smelting from laterites through computational thermodynamics modelling, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 123:3, 127-140, DOI: 10.1179/1743285514Y.0000000056.
2. Value added utilization of by-product electric furnace ferronickel slag as construction materials: a review *Resour. Conserv. Recycl.*, 134 (2018), pp. 10-24.
3. Yu D., Liu F., Zhang J. et al. Thermal Upgrading of Nickeliferous Pyrrhotite Tailings for the Recovery of Nickel in the Form of Ferronickel Alloy. *Metall Mater Trans B* 50, 2186–2196 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01646-5>.
4. Bhaskar K.L., Bhoi B. Iron and Nickel Enrichment in Low Grade Chromite Overburden to Produce Ferronickel Alloys. *Trans Indian Inst Met* (2021). <https://doi.org/10.1007/s12666-020-02176-4>.
5. Воропаев В.А. Производство стали из фосфористого чугуна в сталеплавильных агрегатах. М.: Металлургия, 1982. 120 с.
6. Воропаев В.А. Передел фосфористого чугуна. Киев: Техника, 1971. 80 с.
7. Бигеев А.М., Колесников Ю.А. Основы математического описания и расчеты кислородно-конвертерных процессов. М.: Металлургия, 1970. 232 с.
8. Бигеев А.М., Потапова М.В. Определение расхода шлака на дефосфорацию чернового ферроникеля, полученного частичным восстановлением железохромоникелевой руды Халиловского месторождения // Теория и технология металлургического производства. 2003. № 3. С. 79-84.
9. Жмойдин Г.И., Куликов И.С. Атлас шлаков. М.: Металлургия, 1985. 208 с.
10. Современные процессы ковшевой десульфурации чугуна / Ушаков С.Н., Бигеев В.А., Столяров А.М., Потапова М.В. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2019. Т. 17. № 2. С. 17-23.

**EXPERIMENTAL ESTIMATION OF THE REFINING PROCESS PARAMETERS FOR ROUGH FERRONICKEL OBTAINED 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.** For the development of nickel production in Russia, it is proposed to involve in processing complex natural-alloyed iron-chromium-nickel ores of the Khalilovskoye deposit, which are currently not used due to their poverty, both in iron and nickel. The rough ferronickel obtained by selective carbothermal reduction under laboratory conditions needs dephosphorization (the phosphorus content in the metal can reach 0.7%). In the frame of this work, the dependences of the phosphorus distribution coefficient on the slag basicity and the temperature of the metal were obtained in the course of experiment. Intervals of melting temperatures for calcareous-ferruginous slags were determined experimentally as well. On the basis of the obtained results, the criteria for the selection of the slag mode during dephosphorization of rough ferronickel were formulated: it is necessary to form a slag containing at least 40% CaO and 20% FeO with a basicity of 3.0 ... 3.5; the slag temperature should remain at the level of 1550 ... 1600°C, the slag at this temperature has a low viscosity; it is important to create a more complete mixing of the metal and slag for improvement of dephosphorization (by blowing metal with an inert gas or steam).

**Key words:** iron-chromium-nickel ore, selective reduction, rough ferronickel, dephosphorization, high-iron limey slag.

---

Ссылка на статью:

Экспериментальное определение основных параметров процесса рафинирования черного ферроникеля, полученного селективным восстановлением железохромоникелевых руд / Бигеев В.А., Потапова М.В., Макарова И.В., Юдин Д.В. // Теория и технология металлургического производства. 2021. №4(39). С. 4-8.

Bigeev V.A., Potapova M.V., Makarova I.V., Yudin D.V. Experimental estimation of the refining process parameters for rough ferronickel obtained by selective reduction of poor ironchromonickel ore. *Teoria i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2021, vol. 39, no. 4, pp. 4-8.