

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.12.094.1

Бигеев В.А., Харченко А.С., Потапова М.В., Лунев У.Д., Потапов И.М., Юдин Д.В.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОМБИНИРОВАННОГО ВОДОРОДНО-УГЛЕРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗНИКЕЛЕВЫХ РУД

Аннотация. В работе математическим моделированием были определены основные параметры процесса твердофазного восстановления железохромоникелевой руды Сахаринского месторождения с получением ферроникеля, а также процесса полного карботермического восстановления железистого шлака от предыдущей стадии с получением легированного чугуна: расходы водорода, количество и состав продуктов восстановления при различных степенях извлечения железа из рудного сырья на первой стадии восстановления (водородного), а также расходы энергетического угля, состав и количество легированного чугуна и конечного шлака на второй стадии восстановления (углеродного).

Рациональная степень восстановления железа из комплексного рудного сырья колеблется от 5 до 10 %, что обеспечивает содержание никеля в получаемом ферросплаве до 10 %. Такой ферросплав может быть использован для производства низколегированных марок сталей 10ХСНД, 15ХСНД, 17ХСНД, широко применяемых в судостроении. Получаемый при восстановлении железистого шлака хромсодержащий чугун по составу соответствует литейному чугуну марки ЧС-5, что свидетельствует о возможности осуществления безотходной технологии.

По полученным расчетным данным была проведена серия экспериментов по твердофазному восстановлению Сахаринской никелевой руды, результатом которой стало получение первых порций «водородного» ферроникеля.

Ключевые слова: водород, твердофазное восстановление, комплексное никельсодержащее сырье, ферроникель, легированный чугун

Введение

Использование водорода для нужд черной металлургии является реальностью сегодняшнего дня [1-4]. Так, в 2018 году в Швейцарии был запущен проект под названием Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology (водородная технология производства железа, HYBRIT), нацеленный на замену кокса при производстве стали, водородом, получаемым при помощи возобновляемой электроэнергии.

Разработка и реализация прорывной технологии применения водорода в качестве восстановителя в черной металлургии в промышленных масштабах позволит решить ряд значимых для Российской Федерации проблем:

1. Переработка комплексных сложных руд [5-7] и отходов металлургического производства [8, 9], использование которых имеет значимость как для металлургической отрасли страны, так и для Южно-Уральского региона, на территории которого залегают более 500 млн т никелевых руд (Халиловское и Сахаринское месторождения) [10-13].

2. Снижение экологической нагрузки за счет утилизации, уменьшения выбросов углекислого газа в атмосферу, загрязнений от угледобывающего, коксохимического, доменного, конвертерного, электросталеплавленного производств [14-18].

В РФ производство ферроникеля в настоящее время прекращено. Возможно возобновление его про-

изводства по новой технологии селективного восстановления с расширением сырьевой базы для удовлетворения потребности в никеле различных отраслей промышленности. Серьезным дополнительным источником для производства ферросплава могут служить руды Сахаринского месторождения, запасы которых в общей сумме составляют ~ 300 млн т.

Имеется значительное количество исследований процессов жидкофазного селективного восстановления комплексных никельсодержащих руд с получением ферроникеля, в том числе и на кафедре металлургии и химических технологий (бывшая кафедра МЧМ) в МГТУ им. Г.И. Носова [7, 15, 19]. Но главная проблема труднообогатимости бурых железняков, которыми представлены большинство окисленных никелевых руд из-за наличия большой доли песчаноглинистой пустой породы, никак не рассматривалась. На сегодняшний день эта задача остается очень важной, но нерешенной.

Методы и результаты

В свое время ОХМК по инициативе академика Бардина перенял опыт Японии по восстановительному обжигу рудного сырья во вращающихся трубчатых печах в потоке газов CO и H₂ с получением металлизированной губки. Результат внедрения этого способа, к сожалению, 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, в различных литературных источниках заявляется, что непригодность процесса твердофазного бес-

коксового восстановления железохромоникелевых руд связана с их бедностью по содержанию железа и, как следствие, плохой обогатимости. Утверждается, что пустая порода при твердофазном восстановлении не отделяется от полученного металла.

Для изучения вопроса повышения эффективности обогащения и последующего передела бурых железняков было принято решение попробовать получить все тот же ферроникель на первой ступени, но уже твердофазным частичным восстановлением, что могло бы позволить получить магнитную модификацию оксида железа (III) из немагнитной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Кроме того, учитывая сегодняшнюю тенденцию к «декарбонизации» черной металлургии и запуск в нашей лаборатории оборудования по получению водорода, в качестве восстановителя был выбран газообразный водород. Предлагаемая схема предполагает предварительное частичное восстановление с выделением в металлическую фазу ферроникеля и перевода оставшейся части железа из немагнитной в магнитную оксидную фазу, последующую магнитную сепарацию, разделительную плавку с получением двух продуктов – ферросплава и железистого шлака и окончательное восстановление железистого шлака с получением литейного (за счет высокого содержания хрома и кремния) чугуна. Принципиальная схема переработки никельсодержащих руд, разработанная на кафедре металлургии и химических технологий Маг-

нитогорского государственного технического университета, представлена на рис. 1.

По методике, разработанной на кафедре металлургии и химических технологий, были рассчитаны основные показатели процесса твердофазного восстановления рудного сырья Сахаринского месторождения (табл. 1) газообразным водородом, необходимые для последующего проведения экспериментальной части по водородному восстановлению руды в лаборатории кафедры металлургии и химических технологий.

Расчет процесса восстановления никельсодержащей руды вели на 100 кг исходного сырья.

Расчет разделили на два этапа:

- удаление влаги из железорудного сырья (обжиг);
- частичное восстановление железорудного сырья с получением чернового ферроникеля и железистого шлака.

Исходными данными, необходимыми для определения основных параметров на стадии процесса частичного восстановления, являлись:

- температура обжига и твердофазного восстановления исходного сырья 800°C ;
- степень восстановления железа из рудного сырья (варьируется расходом водорода).

Расчетный состав и масса никельсодержащей руды после обжига представлены в табл. 2.

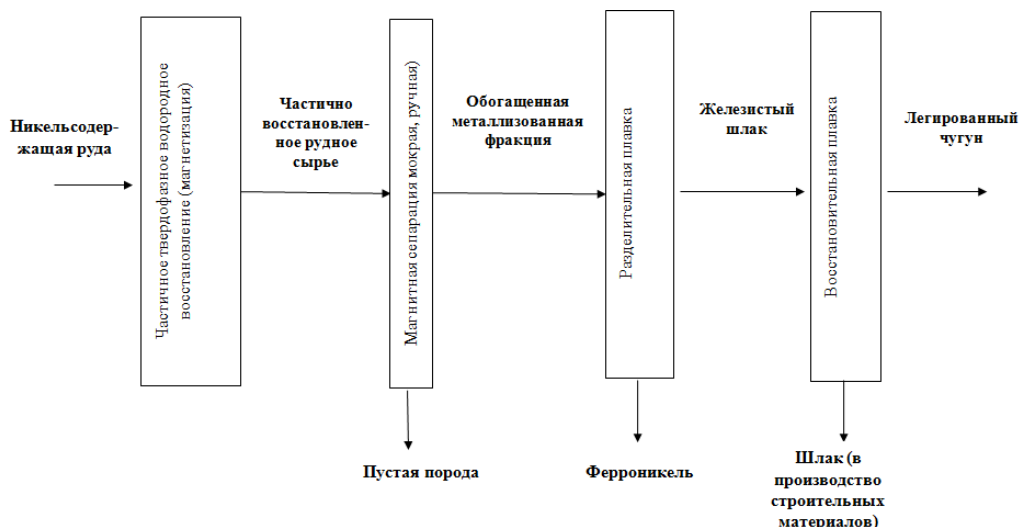


Рис. 1. Схема переработки железоникелевой руды с предварительным частичным твердофазным водородным восстановлением

Таблица 1

Химический состав руды Сахаринского месторождения, %

Fe_3O_4	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MnO	SO_3	Cl	NiO	TiO_2	Cr_2O_3	H_2O
65,18	10,5	0,34	6,4	0,95	0,47	0,25	0,43	0,31	1,00	14,17

Таблица 2

Химический состав и масса руды Сахаринского месторождения после обжига, %

Fe_3O_4	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MnO	SO_3	Cl	NiO	TiO_2	Cr_2O_3	Масса, кг
75,94	12,23	0,40	7,46	1,11	0,55	0,29	0,50	0,36	1,17	85,83

Для выполнения расчета принимали, что степень восстановления железа меняется от 1 до 10 % с шагом 1%.

Расчетные показатели процесса восстановления (степень извлечения никеля ξ_{Ni} , содержание никеля в металле [Ni], расход водорода G_{H_2} , объем отходящих газов $V_{отх. газов}$, масса полученного ферросплава) в зависимости от степени восстановления железа приведены в табл. 3, некоторые из них графически представлены на рис. 2, 3.

Результаты математического моделирования показывают теоретическую возможность получения ферроникеля с высоким содержанием никеля (более 25%), но при таких концентрациях степень его извлечения будет неудовлетворительной (менее 60%). Из полученных зависимостей (рис. 2, 3) следует, что восстанавливать менее 5% железа нецелесообразно из-за низкой степени извлечения никеля (менее 70%). Рациональная степень восстановления железа из комплексного рудного сырья составит от 5 до 10%, что позволит обеспечить содержание никеля в получаемом ферросплаве до 10%. При этом расход водорода составит 5–10 м³ на восстановление 100 кг исходного сырья, а объем отходящих газов, состоящих из экологически безопасных водорода и водного пара, не превысит 30 м³.

Изменение химического состава и массы железистого шлака, полученного после стадии частичного водородного восстановления в зависимости от степени извлечения железа, представлено в табл. 4.

Получаемый железистый шлак содержит 72–73% FeO, более 1,2% Cr₂O₃, 0,4% TiO₂, 0,1% NiO. Он может быть подвергнут дальнейшей металлургической переработке с целью получения легированного чугуна [19]. Химический состав и количество чугуна были рассчитаны для состава железистого шлака, полученного при степени восстановления железа из рудного сырья на первой стадии, равной 5% (табл. 5). Для расчета были приняты следующие степени перехода элементов из шлака в чугун, %: Fe – 99; Ni – 100; Cr – 70; Ti – 10; Si – 20; Mn – 75; S – 10. Расход углевосстановителя (был принят уголь Кузнецкого бассейна) составил 25,89 кг/100 кг железистого шлака.

Полученный расчетный химический состав металла близок к жаростойкому литейному чугуну марки ЧС-5, применяемому для изготовления колосников, бронеплит для печей отжига цементной промышленности, сероуглеродистых реторт и т.д.

Таблица 3

Основные параметры процесса твердофазного восстановления

ξ_{Fe}^r , %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ξ_{Ni}^r , %	53,81	61,41	65,86	69,02	71,46	73,46	75,15	76,62	77,91	79,07
[Ni], %	27,832	18,037	13,595	11,005	9,291	8,067	7,145	6,423	5,842	5,363
G_{H_2} , м ³	0,787	1,428	2,060	2,687	3,312	3,936	4,559	5,181	5,802	6,424
$V_{отх. газов}$, м ³	2,98	5,40	7,79	10,17	12,53	14,89	17,25	19,60	21,96	24,31
Масса ферросплава, кг	0,654	1,152	1,639	2,121	2,602	3,080	3,558	4,035	4,511	4,987

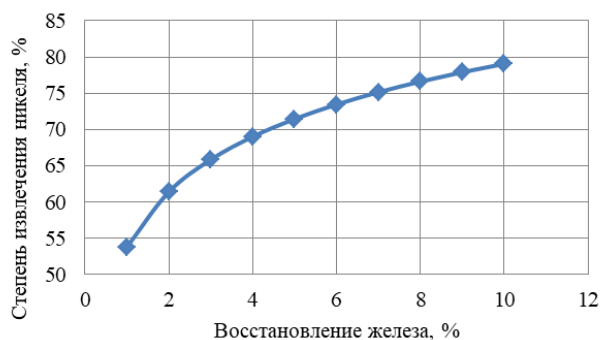


Рис. 2. Зависимость степени извлечения никеля от степени восстановления железа

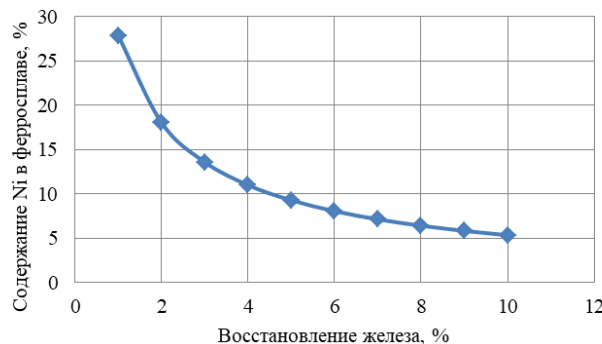


Рис. 3. Зависимость содержания никеля в ферросплаве от степени восстановления железа

Таблица 4

Химический состав и масса железистого шлака

ξ_{Fe}^r , %	Состав шлака, %									Масса шлака, кг
	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	SO ₂	NiO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	
1	74,000	12,933	0,419	7,883	1,170	0,437	0,245	0,382	1,232	81,178
5	73,269	13,345	0,432	8,134	1,207	0,472	0,156	0,394	1,271	78,683
10	72,228	13,886	0,450	8,464	1,256	0,495	0,119	0,410	1,322	75,616

После того как на первом этапе расчетом были определены некоторые показатели процесса водородного восстановления, была организована серия экспериментов по твердофазному восстановлению Сахаринской никелевой руды водородом в лаборатории кафедры металлургии и химических технологий. Вначале в трубчатой муфельной печи с навесками 1–2 г (рис. 4, а) для установления принципиальной возможности металлизации рудного сырья водородом в лабораторных условиях, а затем на установке фирмы «ЛЕКО» (рис. 4, б) на 1 кг окатышей были проведены первые качественные опыты по восстановлению руды.

Для получения материала, достаточного для последующего магнитного обогащения, разделительной плавки и восстановления остаточного железистого шлака, было наработано 3 кг восстановленного сырья.

Рудное сырье предварительно окомковывали в окатыши фракцией 3–5 мм и высушивали при температуре 300–400°C (рис. 5, а). На качественном этапе окатыши продували на установке до прекращения потери массы при температуре 900°C. Время продувки составляло 16–18 ч (опыт длился 2–3 рабочих дня), мощность генератора водорода 20 л/ч, потеря массы

составляла 8–10%. Далее восстановленный материал подвергался мокрой магнитной сепарации. В обогащенном материале очень хорошо просматривается металлическая фракция (водородный ферроникель) (рис. 5, б).

Разделительную плавку проводили в печи Таммана. Следует отметить, что плавка существенно осложнялась образованием малоподвижного, вязкого шлака, так называемой «шубы», что осложняло ассимиляцию капель металла в рабочем пространстве. Вопрос получения шлака с удовлетворительной жидкоподвижностью при ведении разделительной плавки является предметом дальнейшего отдельного исследования. Содержание никеля [Ni] в полученном металле составило 6,98 %, $\Sigma(\text{FeO})$ в железистом шлаке – 69,16 %, (Cr_2O_3) – 1,73%. Внешний вид измельченного железистого шлака с «корольками» металла и отделенные «корольки» ферроникеля представлены на рис. 5, в, г.

Результаты проведенных экспериментов подтверждают принципиальную возможность получения ферроникеля водородным твердофазным восстановлением.

Таблица 5

Химический состав и масса легированного чугуна

Состав металла, %							Масса легированного чугуна, кг/100 кг железистого шлака
C	Fe	Mn	Si	Cr	Ti	Ni	
3,27	92,232	1,146	3,036	0,995	0,282	0,039	0,07
							61,17



а



б

Рис. 4. Общий вид трубчатой печи (а) и установки «ЛЕКО» (б) для реализации селективного твердофазного водородного восстановления Сахаринской руды в лабораторных условиях

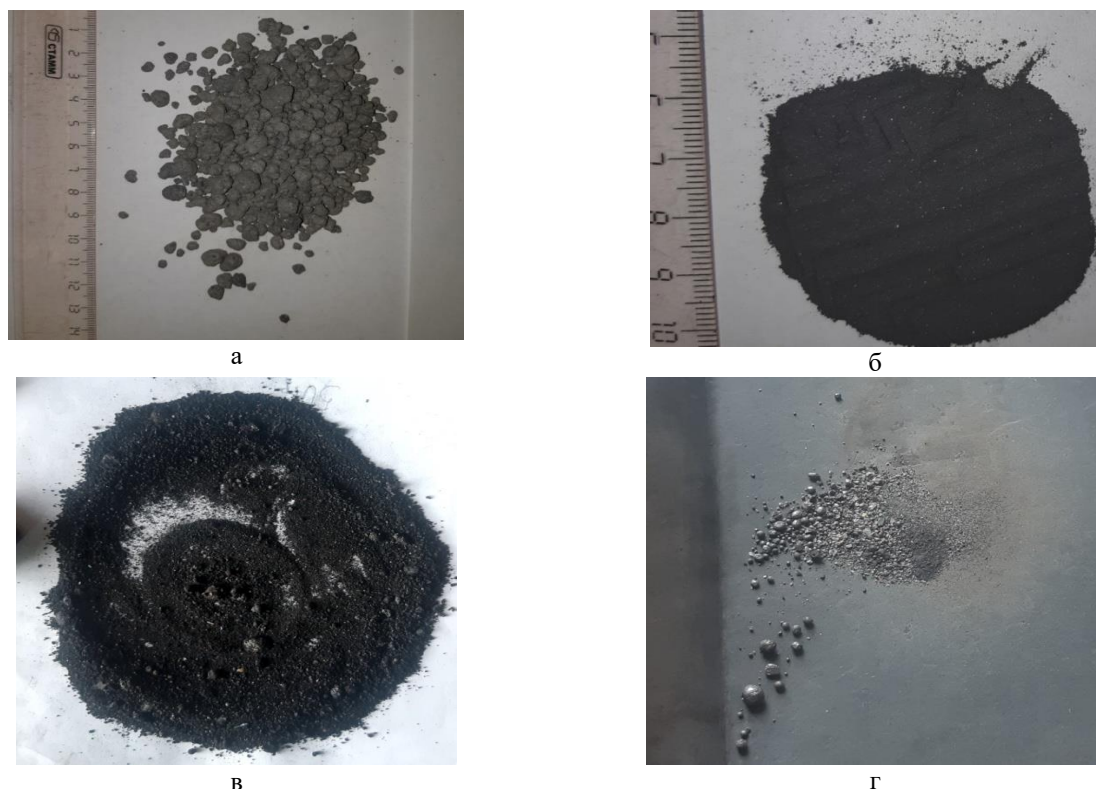


Рис. 5. Результаты серии твердофазного восстановления Сахаринской руды водородом и последующей разделительной плавки:
 а – окатыши после сушки; б – после твердофазного восстановления водородом и магнитной сепарации;
 в – после разделительной плавки (измельченный шлак с «корольками» металла);
 г – отделенные «корольки» ферроникеля

Заключение

Результаты выполненных расчетов и проведенных экспериментов показывают принципиальную возможность получения ферроникеля твердофазным водородным восстановлением. Из анализа полученных данных следует, что восстанавливать менее 5% железа нецелесообразно из-за низкой степени извлечения никеля (менее 70%). Рациональная степень восстановления железа из комплексного рудного сырья составит от 5 до 10%, что позволит обеспечить содержание никеля в получаемом ферросплаве до 10%.

Так как руды Сахаринского месторождения отличаются низким содержанием серы и фосфора, полученный ферросплав является товарным и особочистым по концентрации вредных примесей. Он может быть использован для производства низколегированных марок сталей 10ХСНД, 15ХСНД, 17ХСНД, широко применяемых в судостроительном производстве. Получаемый железистый шлак может быть направлен в металлургическое производство для получения легированного хромом и кремнием чугуна и других хромистых шлаков.

Рассмотренная технологическая схема может быть внедрена на любом металлургическом предприятии при условии установки вращающихся трубчатых печей для реализации водородного твердофазного

восстановления и наличия электродуговых печей для проведения разделительной плавки металлической и шлаковой фаз и карботермического восстановления оставшегося железистого шлака.

Список источников

1. Костин В.Ф., Савельева Р.Н. Процессы и агрегаты прямого получения железа. Свердловск: Изд-во Уральского политехнического института, 1983.
2. Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Aoki K., Artemenko Yu.A., Borisov G.P. et al.; Ed. V.A. Goltsov. Donetsk - Coral Gables: Kassiopeya, 2001. 544 p.
3. Ванюков А.В. Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1971. 504 с.
4. Дудоров М.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е. Термодинамика роста металлической фазы при твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Химия». 2021. Т. 13. № 3. С. 49-59.
5. Изучение возможности вовлечения в металлургическое производство марганецсодержащего сырья Южного Урала / Панишев Н.В., Харченко А.С., Бигеев В.А., Потапова М.В., Закуцкая Л.А. // Известия Волгоградского государственного

- технического университета. 2019. № 7 (230). С. 31-37.
6. Исследование технологии переработки титаномагнетитовых руд Суроямского месторождения / Потапова М.В., Бигеев В.А., Харченко А.С., Потапов М.Г., Соколова Е.В. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 3-4. С. 225-230.
 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. Yucel O., Turan A., Yildirim H. Investigation of pyrometallurgical nickel pig iron (NPT) production process from lateritic nickel ores, in: C.E. Suarez (Eds.), TMS 2012, 141th Annual Meeting and Exhibition, TMS, Orlando, 2012, pp. 56-64.
 9. Kim J., Dodbiba G., Tanno H., Okayaa K., Matsuo S., Fujita T. Calculation of low-grade laterite for the concentration of Ni by magnetic separation, Minerals Engineering, 23, 282- 288, (2010).
 10. Sohn H.Y. Process Modeling in Non-Ferrous Metallurgy, Elsevier Ltd., Oxford, 2014.
 11. Tsemekhman L.Sh., Ryabko A.G., Tsymbulov L.B. et al. Cleaning of slags from copper and copper-nickel sulfide smelting // Proc. of the Copper 2003-Cobre 2003, Pyrometallurgy of Copper - Santiago, Chile. November 30-December 3 2003. Vol. IV (Book 2). P. 353-366.
 12. Ермаков И.Г. Исследование, разработка и внедрение технологии электроплавки техногенного никельсодержащего сырья: специальность 05.16.02 «Металлургия чёрных металлов»: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2005. 185 с.
 13. Bouasria M., Khadraoui F., Benzaama M.N. et al. Partial Substitution of Cement by the Association of Ferronickel Slags and Crepidula Fornicata Shells // Journal of Building Engineering. 2021. Vol. 33.
 14. Термодинамические свойства жидких сплавов железо-никель-кобальт / Морачевский А.Г., Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б. и др. // ЖПХ. 2003. Т. 76, вып. 11. С. 1779-1783.
 15. Liu J., Zhou X., Luo Z. et al. Preparation and Formation Mechanism of Ferronickel Slag-Based Magnesium Phosphate Cement // Jianzhu Cailiao Xuebao. 2020. Vol. 23.
 16. Исследование процесса обеднения шлаков продувкой их газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода / Фомичев В.Б., Князев М.В., Цымбулов Л.Б. и др. // Цветные металлы. 2002. № 9. С. 32-36.
 17. Zhu D., Xue Y., Pan J. et al. Strengthening Sintering of Limonitic Nickel Laterite by Substituting Ferronickel Tailings for Sintering Fluxes // The Mineral, Metals & Materials Series. 2020. P. 879-892.
 18. Потапова М.В. Разработка технологической схемы производства рафинированного ферроникеля из бедных железохромоникелевых руд: специальность 05.16.02 «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов»: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Магнитогорск, 2006. 20 с.
 19. Колокольцев В.М., Бигеев В.А., Сибегатуллин С.К. Предельная степень использования водорода в реакциях восстановления железа из оксидов // Теория и технология металлургического производства. 2010. № 10. С. 4-11.

Сведения об авторах

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

Харченко Александр Сергеевич – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой металлургии и химических технологий института металлургии, машиностроения и материалообработки ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск, Россия. E-mail: as.mgtu@mail.ru

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

Лунев Устин Дмитриевич – аспирант кафедры металлургии и химических технологий Института металлургии, машиностроения и материалообработки ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск, Россия.

Потапов Иван Михайлович – студент кафедры металлургии и химических технологий Института металлургии, машиностроения и материалообработки ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск, Россия. E-mail: potapivan14@gmail.com

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

STUDY THE PROCESS OF COMBINED HYDROGEN-CARBON REDUCTION OF IRON-NICKEL ORES

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

Kharchenko Alexander S. – Head of Metallurgy and Chemical Technologies Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: as.mgtu@mail.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

Lunev Ustin D. – post graduate student of Metallurgy and Chemical Technology Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Potapov Ivan M. – bachelor degree student of Metallurgy and Chemical Technology Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: potapivan14@gmail.com

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

Abstract. In the frame of this work the main parameters of solid-phase reduction process of Sakharinsky deposit iron-chromium-nickel ore, as well as the process of complete carbothermal reduction of ferrous slag from the previous stage with the production of alloyed iron were determined by mathematical modeling: hydrogen consumption, the amount and composition of reduction products at various degrees of iron extraction from ore raw materials at the first stage of reduction (hydrogen), as well as the cost of thermal coal, the composition and amount of alloyed cast iron and the final slag at the second stage of reduction (carbon).

The rational degree of iron reduction from complex ore raw materials ranges from 5 to 10%, which ensures that the nickel content in the resulting ferroalloy is up to 10%. Such ferroalloys can be used for the production of low-alloy grades of steel 10HSND, 15HSND, 17HSND, which are widely used in shipbuilding. Chromium-containing cast iron obtained during the reduction of ferruginous slag, in composition corresponding to foundry cast iron ChS grade. This fact indicates the possibility of implementing a waste-free technology.

Based on the obtained calculated data, a series of experiments was carried out on the solid-phase reduction of the Sakharinsky nickel ore, which resulted in the production of the first "hydrogen" ferronickel.

Keywords: hydrogen, solid-phase reduction, complex nickel-containing raw materials, ferronickel, alloyed cast iron

Ссылка на статью:

Изучение процесса комбинированного водородно-углеродного восстановления железоникелевых руд / В.А. Бигеев, А.С. Харченко, М.В. Потапова, У.Д. Лунев, И.М. Потапов, Д.В. Юдин // Теория и технология металлургического производства. 2022. №3(42). С. 4-10.
Bigeev V.A., Kharchenko A.S., Potapova M.V., Lunev U.D., Potapov I.M., Yudin D.V. Study the process of combined hydrogen-carbon reduction of iron-nickel ores. *Teoria i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2022, vol. 42, no. 3, pp. 4-10.