

Дигонский Сергей Викторович

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ВОССТАНО-
ВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ МЕТАЛЛОВ
ИЗ НЕОКУСКОВАННОГО СЫРЬЯ

Санкт-Петербург
«Наука»
2007

АННОТАЦИЯ

Исследованы различные аспекты руднотермической плавки неокискованных шихтовых материалов путем их загрузки в предварительно наведенный в ванне печи расплав; показаны преимущества такого процесса по сравнению с твердой завалкой шихтовых материалов.

На основании проведенных экспериментов разработана и теоретически обоснована концепция прямого углетермического восстановления оксидов металлов из фторидных расплавов без участия промежуточных газофазных реакций.

Исследования технологии получения металлов и сплавов путем углетермического восстановления руд и концентратов из расплава плавикового шпата показали возможность промышленного получения ферросплавов из необогащенного неокискованного сырья.

Разработанные и внедренные металлургические технологии представляют интерес как ресурсосберегающие процессы, необходимые для дальнейшего развития горно-металлургического комплекса.

Для специалистов в области физической химии, металлургии и горнодобывающей промышленности.

ПРЕДИСЛОВИЕ

к монографии С.В. Дигонского «Теоретические основы и технология руднотермической плавки металлов из неокускованного сырья»

Монография С.В. Дигонского является закономерным итогом двадцатипятилетней практической работы автора и посвящена комплексному изучению проблемы восстановления твердым углеродом оксидов металлов, как в твердом состоянии, так и находящихся в жидкой фазе. В своих построениях, базирующихся преимущественно на собственном фактическом материале, автор исходит из того, что электрометаллургия, ранее бывшая составной частью химической электротермии, как самостоятельная научная дисциплина оформилась сравнительно недавно, поэтому никак нельзя воспринимать в качестве очевидных даже ставшие вполне привычными представления о характере восстановительных процессов.

В период с 1979 по 2004 г автором были осуществлены эксперименты по твердофазному углетермическому восстановлению оксидов и сульфидов металлов в куполообразных нагревательных устройствах, а также экспериментальные и опытно-промышленные руднотермические плавки неокускованных шихтовых материалов – руд, концентратов и полупродуктов.

В своей предыдущей монографии (С.В. Дигонский, В.В. Тен «Неизвестный водород». – Санкт-Петербург, Наука, 2006 г) автор, рассматривая роль водорода в полиморфизме твердых веществ, приходит к теоретическому выводу, что все без исключения твердые углеродистые вещества содержат в своем составе водород. Развитие представлений о высокотемпературных процессах с участием углерода позволило автору создать новую концепцию твердофазного восстановления оксидов металлов, как частного случая газофазных транспортных химических реакций, в которых роль агента, транспортирующего кислород от оксида к углероду, отводится водороду.

Однако основным результатом практических исследований автора стала разработка технологии руднотермической плавки неокускованного сырья, включающей его загрузку в жидкий шлак на основе плавикового шпата и углетермическое восстановление оксидов металлов, растворенных в расплаве фторида кальция. Для теоретического обоснования процесса углетермического восстановления оксидов металлов, находящихся в жидкой фазе, автором был проделан значительный объем научно-исследовательской работы, включающей следующие этапы:

- исследование условий создания в ванне электропечи реакционного объема на основе расплава фторидов;
- исследование условий загрузки неокускованной шихты и ее растворения в расплаве плавикового шпата;
- изучение руднотермического режима плавки шихты и возможности его оптимизации;

- исследование термодинамики и кинетики процесса углетермического восстановления оксидов, растворенных в расплаве фторидов;
- изучение условий образования металлической донной фазы и периодического раздельного выпуска металла и шлака.

Практическим подтверждением проведенных исследований стало осуществление в опытно-промышленных условиях руднотермической восстановительной плавки неокискованных хромовых и марганцевых руд с высоким извлечением металла в сплав. Реализация технологии руднотермической плавки в промышленном масштабе позволит вовлечь в переработку огромные объемы бедного неокискованного сырья, в частности, отсева марганцевых и хромовых руд.

Отдельно рассматриваемый в монографии вопрос получения оксида углерода в качестве побочного продукта восстановительного процесса при газификации твердого углеродистого восстановителя, например анодных огарков, также является весьма актуальным и, несмотря на некоторую недоработку вопроса о практическом использовании образующегося оксида углерода, вносит определенный вклад и в развитие концепции нетрадиционной энергетики, и в решение проблемы утилизации негорючих углеродных отходов алюминиевой промышленности.

Спорность некоторых рассматриваемых в монографии С.В. Дигонского положений, в частности, такого кардинального для металлургии вопроса, как механизм образования алюминия в электролизерах, не влияет на общую высокую оценку работы, в которой изложена весьма интересная научная концепция, связывающая воедино восстановительные процессы с применением твердого углерода – так называемое «прямое восстановление». Концепция эта свидетельствует о широкой эрудиции автора в различных вопросах металлургии, его творческом подходе и аналитической способности, позволяющей находить взаимосвязь между различными физико-химическими процессами, на которых собственно и базируется современная металлургия.

Работы автора в области металлургии ферросплавов и благородных металлов позволили ему получить 23 патента РФ на способы получения ферромарганца, феррохрома, силумина и других сплавов, а также опубликовать свыше 20 статей и докладов в периодической научной литературе.

Обсуждаемые в монографии С.В. Дигонского процессы несомненно имеют важное научное и прикладное значение как для решения актуальных металлургических задач, так и для дальнейшего развития металлургической науки.

Член Совета директоров ОАО «Полюс Золото»,
Доктор технических наук,
Действительный член Российской Академии естественных наук,
Действительный член Академии горных наук,

В.В. Рудаков

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов восстановительной плавки неокискованного сырья в руднотермических печах целесообразно начать с классификации электрометаллургических способов получения металлов и определения места современной электрометаллургии в системе металлургической науки.

Основоположник отечественной горнорудной промышленности М.В. Ломоносов еще в 1763 году определил металлургию, как извлечение металлов из руд:

«Ибо металлургии должность тут кончится, когда она поставит чистые металлы или полуметаллы в дело годные» [252, с. 109].

Спустя двести лет данное М.В. Ломоносовым определение в принципе не изменилось:

«Та отрасль промышленности, которая занимается получением металлов из руд, найденных в земной коре, называется металлургией» [79, с. 125].

Однако в двадцатом веке понятие «металлургия» все же получило более широкое толкование, поэтому сама металлургия определялась уже не только как отрасль промышленности, но и как научная дисциплина:

«Металлургия в широком смысле слова является отраслью промышленности, добывающей металлы из руд, очищающей их от примесей, изготавливающей из них сплавы и обрабатывающей их до стандартных заготовок. Металлургия как научная дисциплина, опираясь на законы механики, физики, химии и физической химии, изучает процессы обогащения руд, плавки и выщелачивания их, рафинирования и разделения металлов, изготовления сплавов и их обработки» [3, с. 6].

«Металлургия – отрасль промышленности, занятая производством металлов из руд и других содержащих металлы материалов, включая придание металлам свойств, обусловленных их назначением; комплекс наук, посвященных производственным процессам металлургии» [228, с. 538].

В соответствии с таким определением границы современной металлургии как научной дисциплины оказались в значительной степени условными, а к промышленной металлургии стали относить уже не только обработку добытых руд с целью их подготовки к извлечению металлов, само извлечение металлов из руд и различных содержащих металлы материалов и очистку полученных металлов от примесей, но также производство металлических сплавов и их последующую обработку температурой, давлением, литьем и т.п..

В то же время классификация технологических процессов, относящихся собственно к металлургии, то есть к извлечению металлов из руд, концентратов и других материалов, оказалась достаточно простой – все металлургические процессы подразделяются на пирометаллургические и гидрометаллургические.

Пирометаллургические процессы получения металлов отличаются прежде всего тем, что они протекают при высокой температуре и сопровождаются

полным расплавлением шихты и разделением расплава обычно на металл и шлак, тогда как гидрометаллургические процессы характеризуются обработкой руд и других материалов водными растворами реагентов при температурах преимущественно ниже 100 °С.

В основе пирометаллургических процессов извлечения металлов из руд, концентратов и других материалов лежит, как правило, восстановительная плавка [reduction melting] – рудная плавка с восстановлением металлов из оксидных соединений углеродистыми восстановителями и переводом пустой породы в шлак.

Пирометаллургические процессы извлечения металлов осуществляются в специальных агрегатах – металлургических печах, в которых тепловая энергия выделяется за счет применения различных видов естественного топлива, либо путем преобразования электрической энергии.

Классическим примером топливной печи является доменная печь, использующая тепловую энергию горения кокса. О широком распространении топливных металлургических печей свидетельствует тот факт, что еще в середине двадцатого века научные труды по металлургическим печам и металлургической теплотехнике практически полностью описывали только топливные печи [10, 72, 73, 175, 176, 231, 247, 263, 271, 359].

Появление электрических печей в пирометаллургии явилось следствием революции в промышленном производстве, которая произошла после того, как в восьмидесятых годах XIX века сербским ученым Н. Теслой и русским инженером М. О. Доливо-Добровольским был открыт трёхфазный переменный ток, а также созданы и внедрены в практику устройства для его получения и преобразования – генератор и трансформатор переменного тока.

Триумфальное распространение электричества способствовало тому, что высказанная еще в 1803 году В.В. Петровым идея преобразования электрической энергии в тепловую получила возможность широкого практического применения. Это привело к возникновению электротермии – новой отрасли промышленности, определяемой как «совокупность теоретических и прикладных знаний, относящихся к получению тепловой энергии из электрической и к последующему ее использованию» [259].

Первоначально к электротермии относились любые технологические процессы, использующие электрический нагрев, однако вскоре из нее были исключены процессы электронагрева для термической обработки материалов и отопления помещений, она стала включать только химическую и металлургическую электротермию [255, 280]. Уже тогда металлургическая электротермия стремилась преобразоваться в электрометаллургию и первые научные издания по электрометаллургии стали и ферросплавов появились еще в тридцатых годах прошлого века [225]. Тем не менее, длительное время электрометаллургия оставалась составной частью электротермии [325] и только когда химическая электротермия оформилась как самостоятельная отрасль нау

ки [264], то и металлургическая электротермия выделилась в качестве отдельной научной дисциплины – электрометаллургии.

Интенсивное развитие электрометаллургии привело к тому, что в настоящее время существует значительное количество трудов по электрометаллургии стали и ферросплавов, цветных и редких металлов, а также по конструкциям и устройству электрических пирометаллургических печей и их использованию в металлургической промышленности [6, 21, 62, 63, 80, 192–199, 202, 225, 226, 246, 278, 279, 298, 311, 312, 316–318, 322, 323, 344, 345].

В электрометаллургии термические процессы извлечения металлов осуществляются в специальных плавильных электропечах, в свою очередь, подразделяющихся по способу выделения тепла на дуговые, в которых тепловая энергия выделяется при горении электрической дуги между электродами и шихтой, и руднотермические, в которых теплогенерация осуществляется в результате прохождения электрического тока между электродами через расплавленную шихту или шлак.

Хотя в широком смысле руднотермический процесс – это плавка руд, концентратов и других шихтовых материалов в руднотермической печи [ore-thermal furnace], которая может протекать, например с разделением исходной шихты на штейн и шлак (при получении медных и медно-никелевых штейнов) или на металл и шлак (при плавке золотосодержащих полупродуктов), но, учитывая приведенное выше определение восстановительной плавки, под руднотермическим процессом извлечения металлов подразумевается, прежде всего, восстановление оксидов металлов из расплавленной шихты, например твердым углеродистым восстановителем, с получением металлической фазы и шлака.

Однако подобная классификация электротермических процессов не является единственной и в современном определении электрометаллургия – это область металлургии, охватывающая промышленные способы получения металлов и сплавов с помощью электротермических (пирометаллургических) и электрохимических процессов. Это означает, что в данном случае уже электротермия отождествляется с пирометаллургией и становится составной частью электрометаллургии наряду с электрохимией.

Электрохимические процессы электрометаллургии предполагают получение металлов за счет электролиза водных растворов и расплавленных сред путем осуществления окислительно-восстановительных реакций на границах раздела фаз при прохождении тока через электролиты, при этом в зависимости от применяемого электролита электрохимические процессы могут быть отнесены и к гидрометаллургическим, и к пирометаллургическим [9, 12, 39, 40, 88, 204, 208, 244, 339, 370].

В то же время, осуществляемый в специальных печах высокотемпературный электролиз расплавленных сред формально имеет основной признак руднотермического процесса – прохождение электрического тока между электродами через расплавленный электролит.

Таким образом, приведенный обзор металлургических процессов показывает, что в современной металлургии не существует однозначной классификации электрометаллургических способов получения металлов и позволяет сделать выводы, важные для последующего изложения.

1. Электрометаллургия как самостоятельная научная дисциплина оформилась сравнительно недавно, поэтому никак нельзя воспринимать в качестве очевидных даже ставшие уже привычными представления о характере металлургических процессов, в частности, в электротермии.

2. Восстановительная руднотермическая плавка осуществляется с применением твердого углеродистого восстановителя при высокой температуре с теплогенерацией за счет прохождения электрического тока между электродами через жидкий шлак и сопровождается разделением металла и шлака.

3. Не существует четких границ между электротермическими и электрохимическими процессами – электролиз криолит-глиноземного расплава в то же самое время может рассматриваться как электротермический (пирометаллургический) процесс, а электролитическое получение алюминия в электролизере с применением угольных анодов имеет все характерные признаки восстановительной руднотермической плавки.

Интенсивное развитие металлургической науки в XX веке позволило усовершенствовать известные процессы и разработать новые технологии извлечения металлов из руд и концентратов, в том числе и пирометаллургические, однако, некоторые задачи углетермического восстановления металлов из оксидных соединений по-прежнему остаются на стадии решения. Современные проблемы восстановительной плавки точнее всего сформулированы в монографии, посвященной развитию бескоксовой металлургии [328]:

«На симпозиуме «Процессы металлургической плавки» в Стокгольме в ноябре 1981 года С. Экеторп сформулировал следующие цели плавильной металлургии при условии, что в дальнейшем будут разработаны процессы, конкурентноспособные с доменной плавкой. К ним относятся:

1. Применение мелкой руды без предшествующих этапов агломерации или окомкования.

2. Применение дешевых видов топлива и восстановителей при полном использовании этих материалов в процессе.

3. Малый выход отходящих газов, потому что иначе при высоких температурах процесса получились бы слишком большие тепловые потери.

4. Реализация процесса, позволяющая при необходимых высоких рабочих температурах ограничивать износ огнеупорных материалов.

5. Хорошая регулируемость процесса путем ввода сырья, восстановителей и кислорода в определенных количествах.

6. Высокая скорость реакций, чтобы получать большую производительность на единицу объема реактора.

7. Процесс должен быть по возможности непрерывным.

Эти принципиальные требования к разработке выполнялись в ранее известных процессах лишь частично. В опытном или полупромышленном масштабах пока ни в одном процессе не удалось удовлетворить эти требования хотя бы приблизительно. Во всех технологических разработках использовались в значительной части давно известные агрегаты, причем объединение различных этапов процесса иногда наталкивалось на значительные подгоночные трудности» [328, с. 73].

Хотя перечисленные задачи были сформулированы С. Экеторпом, прежде всего, для черной металлургии, легко заметить, что они в равной степени относятся к процессам и агрегатам, применяемым в цветной металлургии. Одной из наиболее актуальных задач, стоящих перед восстановительной плавкой, является использование порошкообразных шихтовых материалов без предварительных этапов окомкования, брикетирования или агломерации.

Решение этой задачи позволит, во-первых, вовлечь в переработку плохо поддающееся окускованию мелкое сырье, как техногенное (пиритные огарки, металлургические шламы, прокатная окалина), так и естественное (отсевы хромовых и марганцевых руд); во-вторых, исключить из технологического процесса окускование передельных продуктов (никелевого огарка, сурьмяного концентрата и т.п.)

В процессе достижения поставленной цели автором разрабатывались следующие теоретические и практические вопросы.

1. Практическая реализация и теоретическое обоснование процесса руднотермической плавки неокускованного сырья, включающей его загрузку в расплав плавикового шпата и углетермическое восстановление оксидов металлов, растворенных в расплаве:

- исследование условий создания в ванне электропечи реакционного объема на основе расплава плавикового шпата;
- изучение руднотермического режима плавки и его оптимизация;
- исследование условий загрузки неокускованной шихты и ее растворения в расплаве плавикового шпата;
- исследование термодинамики и кинетики процесса углетермического восстановления оксидов, растворенных в расплаве плавикового шпата;
- изучение условий образования металлической донной фазы и периодического раздельного выпуска металла и шлака.

2. Опытнo-промышленные испытания технологии руднотермической восстановительной плавки неокускованной шихты с применением различных сырьевых материалов:

- плавка железной руды с получением железа и стали;
- плавка никелевого огарка с получением ферроникеля;
- плавка марганцевого концентрата с получением ферромарганца;
- плавка хромовой руды с получением феррохрома;
- плавка оксидов алюминия и кремния с получением силумина;
- плавка ниобиевого концентрата с получением феррониобия;

- плавка касситеритового концентрата с получением гартлинга;
- плавка аккумуляторного лома с получением черного свинца;
- плавка силикат-глыбы с одновременным получением жидкого стекла;
- плавка золотосодержащих полупродуктов с получением сплава Доре;
- исследование энергетических характеристик процесса;
- исследование экологических характеристик процесса.

В период с 1979 по 2004 г автором были теоретически обоснованы и проведены укрупненные лабораторные опыты по твердофазному восстановлению оксидов металлов углеродом, а также экспериментальные и опытно-промышленные восстановительные плавки руд, концентратов и полупродуктов в руднотермических печах. Исследовательская работа осуществлялась в научных учреждениях и производственных организациях как самостоятельно, так и в составе творческих коллективов, для проведения экспериментов использовалось серийное и специально изготовленное оборудование.

Ниже представлена хронология исследований с указанием места проведения экспериментов и применяемого оборудования.

1. 1979–1982 г. Ленинградский горный институт, лаборатория монокристаллов. Муфельные печи:

- твердофазное восстановление железа, никеля, кобальта, меди, молибдена, вольфрама и других металлов из чистых оксидов, концентратов и полупродуктов [95, 99, 105, 108, 126, 147, 171].

2. 1987 г. Никопольский завод ферросплавов, экспериментальный цех. Руднотермическая печь мощностью 100 кВА, футерованная угольными блоками:

- восстановление из расплава плавикового шпата марганцевой руды, концентрата и малофосфористого шлака [94, 96, 100, 126].

3. 1990–1992 г. Иркутск, Иркутская обл.

1) АО «Бабр», опытная база. Руднотермическая печь мощностью 90 кВА, футерованная подовой массой:

- восстановление из расплава плавикового шпата железорудного концентрата Коршуновского ГОКа [94, 96, 100, 126];

- восстановление из расплава плавикового шпата касситеритового концентрата Хрустальненского ГОКа [126, 100];

- восстановление из расплава плавикового шпата ниобиевого концентрата месторождения Белая Зима [126, 158].

2) Ангарский завод химических реактивов. Муфельные печи.

- твердофазное восстановление оксидов железа в структуре стекольных песков с целью повышения их качества [95, 99, 101, 105, 171, 172].

3) Хайтинский фарфоровый завод. Муфельные печи, туннельная печь.

- твердофазное восстановление оксидов железа в структуре керамических изделий с целью их отбеливания [95, 99, 101, 105, 171, 172].

4. 1996–1997 г. АО «Михайловский ГОК», фасонно-литейный цех ЗРГО. Дуговая сталеплавильная печь ДС–6Н1 мощностью 4000 кВА с кессонированной гарниссажной ванной:

- восстановление из расплава плавикового шпата отсеков гематитовой аглоруды с получением безуглеродистого железа [109, 115, 126];

- восстановление из расплава плавикового шпата отсеков гематитовой аглоруды с выплавкой марганцовистой стали 110Г13Л [109, 115, 126].

5. 1997 г. АО «Комбинат Североникель», цех заводских лабораторий. Руднотермическая печь мощностью 40 кВА, футерованная подовой массой:

- восстановление из расплава плавикового шпата никелевого огарка [110, 113, 122, 126].

6. 1998 г. АО «Михайловский ГОК», цех переработки металлолома. Руднотермическая печь мощностью 2000 кВА, футерованная графитовыми пластинами; руднотермическая печь мощностью 100 кВА, футерованная подовой массой:

- восстановление из расплава плавикового шпата отсеков шлака плавки алюминиевого лома (Мценский отвал) [118, 123, 126];

- восстановление из расплава криолита аккумуляторного свинцового лома [114, 126];

7. 1997–2003 г. ОАО МНПО «Полиметалл» (структурные подразделения: Научно-исследовательский центр, ЗАО НПФ «Башкирская золотодобывающая компания», ЗАО «Золото Северного Урала», ЗАО «Серебро Территории»).

1) ЗАО НПФ «Башкирская золотодобывающая компания». Руднотермические печи мощностью 100 кВА, футерованные магнезитовой кладкой или в виде гарниссажного водородшаемого кожуха:

- накопительная плавка бедных золотосодержащих полупродуктов в содовом расплаве [116, 126, 127];

- восстановительная плавка хлорида серебра в содовом расплаве [117, 126, 127];

- плавка цинкового цементата в содовом расплаве с разделением золото-серебряного сплава [125];

- восстановление из расплава плавикового шпата отсеков хромовой руды с получением высокоуглеродистого феррохрома [119, 124, 126];

- плавка силикат-глыбы и получение из нее жидкого стекла [121, 128];

- восстановление из расплава криолита или технической соды аккумуляторного свинцового лома [114, 126];

2) ЗАО «Золото Северного Урала». Руднотермические печи мощностью 100 кВА, футерованные магнезитовой кладкой:

- накопительная плавка цинкового цементата в содовом расплаве [133].

3) ЗАО «Серебро Территории». Руднотермические печи мощностью 100 кВА, футерованные магнезитовой кладкой:

- плавка богатого цинкового цементата в содовом расплаве [133, 145].

4) Научно-исследовательский центр. Лабораторная руднотермическая печь мощностью 100 кВА, футерованная графитовыми пластинами. Опытная трехфазная руднотермическая гарниссажная печь мощностью 150 кВА:

- восстановление из расплава криолита хромового концентрата с получением высокоуглеродистого феррохрома;

- восстановление из расплава плавикового шпата чистого оксида хрома и хромового концентрата с получением низкоуглеродистого феррохрома [136, 140, 161];

- восстановление из расплава криолита технического перлита (оксидов алюминия и кремния) с получением силумина [134, 135, 141, 149].

8. 1999 г. ОАО «Ижорские заводы», цех электрошлакового переплава. Промышленная руднотермическая печь РКЗ–2ФС–Н1 мощностью 2500 кВА для плавки флюса, футерованная угольными блоками:

- восстановление из расплава плавикового шпата марганцевого концентрата с получением высокоуглеродистого ферромарганца [129, 130, 132, 144, 149, 150];

- восстановление из расплава плавикового шпата неокускованной хромовой руды с получением высокоуглеродистого феррохрома [129, 131, 144, 149, 150].

9. 2000–2001 г. АО «Трансмаш» (г. Тихвин), литейный цех № 23. Установка, включающая трубчатую вращающуюся печь для подачи и подогрева неокускованного сырья и дуговую сталеплавильную печь ДС–6Н1 мощностью 4000 кВА с ванной футерованной угольными блоками или с гарниссажной ванной в виде водоорошаемого металлического кожуха.

- восстановление из расплава плавикового шпата неокускованной прокатной окалины [142, 144];

- восстановление из расплава плавикового шпата отсеков хромовой руды с получением высокоуглеродистого феррохрома [143, 144].

10. 2003–2004 г. ОАО «Лензолото», ГОК «Западный», золотоизвлекательная фабрика. Вращающаяся трубчатая обжиговая печь, руднотермические печи мощностью 100 кВА, футерованные магнезитовой кладкой:

- окислительный обжиг гравитационного концентрата с последующей доводкой и накопительной плавкой огарка [137, 138, 152–157, 159, 164–166, 169].

11. 2004 г. Челябинский трубопрокатный завод, шлакоплавильный цех. Руднотермическая флюсоплавильная печь РКЗ–4,5ИФ–1 мощностью 4000 кВА, футерованная угольными блоками:

- восстановление из расплава плавикового шпата неокускованного марганцевого концентрата с получением высокоуглеродистого ферромарганца [160, 319];

Следует отметить, что автор принимал личное участие во всех экспериментальных и производственных плавках кроме двух, перечисленных ниже.

1. Восстановительная плавка марганцевого сырья в экспериментальном цехе Никопольского завода ферросплавов в 1987 г была проведена В.В. Дигонским по составленной совместно с автором «Программе работ» [94].

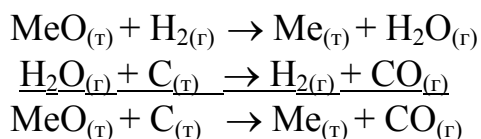
2. Восстановительная плавка марганцевого концентрата в шлакоплавильном цехе ОАО ЧТПЗ в 2004 г была проведена Н.А. Дубининым и А.В. Соломахиным по составленной автором «Технологической карте» [160].

При проведении всех опытно-промышленных плавков температура расплава определялась с помощью ППР-термопары и оптического пирометра ОПИР–1. Химический состав продуктов плавки определялся эмиссионным спектральным, рентгенофлуоресцентным и атомно-абсорбционным анализами. Для установления фазового состава продуктов использовался рентгенофазовый метод. Аналитические работы проводились, как правило, в заводских лабораториях по месту проведения экспериментов. Основные контрольные анализы сырья и продуктов восстановления выполнены в ЗАО РАЦ «Механобр-Аналит» в Санкт-Петербурге.

Химические анализы проб воды, воздуха и грунта, а также другие измерения, необходимые для проверки экологической безопасности при проведении промышленных восстановительных плавков хромовой руды в цехе крупного стального литья № 23 АО «Трансмаш» осуществляли лицензированные аналитические лаборатории: «Ленкомэкология», ЗАО «Управление «Радар» и ЗАО НПП «Экосистема».

В результате проведенных исследований были сформулированы следующие теоретические выводы.

1. Твердофазное («прямое») восстановление оксида металла описывается реакционной схемой



и протекает до полного восстановления оксида металла, если его осуществлять в куполообразном нагревательном устройстве, имеющем выход газообразных продуктов ниже реакционной зоны.

2. Углетермическое восстановление оксида металла, растворенного в расплаве плавикового шпата, осуществляется непосредственно твердым углеродом по реакции $\text{MeO}_{(ж)} + \text{C}_{(т)} \rightarrow \text{Me}_{(ж)} + \text{CO}_{(г)}$ без участия промежуточных газообразных веществ (CO и H_2), поэтому скорость восстановления не зависит от реакционной способности восстановителя.

3. При углетермическом восстановлении оксида металла, растворенного в расплаве плавикового шпата, реакционная зона расположена на границе раздела фаз твердый углерод – шлаковый расплав, поэтому восстановленный металл, находящийся на подине печи, не должен учитываться при рассмотрении химической системы Me-O-C .

4. Углетермическое восстановление оксида металла, растворенного в расплаве плавикового шпата, протекает по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ и идет практически до конца, поскольку оксид углерода непрерывно удаляется из реакционной зоны (сгорает), смещая равновесие реакции в сторону восстановления металла.

Практическое значение проведенных исследований заключается в осуществлении в промышленных условиях руднотермической восстановительной плавки неокискованных хромовых и марганцевых руд с высоким извлечением металла в сплав. Реализация технологии руднотермической плавки в промышленном масштабе позволит вовлечь в переработку огромные объемы бедного неокискованного сырья.

Автор выражает глубокую признательность своему учителю В.В. Дигонскому, старшему товарищу и наставнику В.В. Тену, а также коллеге и соавтору Н.А. Дубинину, пристальное внимание и профессиональное участие которых во многом способствовали созданию этой монографии.

За четверть века исследований неоценимую помощь автору в разное время оказали сотрудники научных учреждений и производственных предприятий страны, которых автор вспоминает с теплотой и благодарностью. Это Л.М. Шалыгин, Г.М. Палий, О.М. Сосонкин, В.В. Мечев, Г.Н. Еланский, П.А. Ковган, В.А. Резниченко, В.А. Брюквин, Н.М. Теляков, И.А. Дибров, В.М. Сизяков, Н.В. Воробьев-Десятовский, Т.Н. Грейвер, К.В. Федотов, С.В. Баликов, Л.М. Беленький, И.А. Киянский, А.В. Соломахин, С.А. Пчелкин, В.В. Калюта, Л.Л. Маленков, А.М. Персов, В.Е. Горбовской, В.Л. Машинский, А.В. Кадилов, Л.Н. Сергеев, И.С. Гизатуллин, А.И. Перепелицын, В.Д. Кузнецов, Г.Д. Славущий, В.Г. Дегтяренко, И.А. Сыроватская, Б.М. Кузьмин, Р.Р. Ахмеров, С.А. Верхоглядов, Е.Д. Кравцов и многие другие.

Автор надеется, что настоящая книга окажется полезной для инженерно-технических работников институтов, горнодобывающих и металлургических предприятий, связанных с электротермическими процессами получения металлов и сплавов из руд и концентратов.

ГЛАВА 1. РОЛЬ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ

В настоящей главе приведено описание и теоретическое обоснование лабораторных экспериментов, проведенных автором в 1979–1992 гг в различных научных учреждениях и производственных предприятиях по твердофазному (прямому) восстановлению оксидов металлов. В этих опытах твердым углеродистым восстановителем (твердым углеродом) восстанавливались и чистые оксиды, и оксидные руды и концентраты, и оксиды металлов, находящиеся в виде примесей в различных сыпучих сырьевых материалах стекольной промышленности, и даже примесные оксиды керамических изделий. Кроме того, проводились эксперименты по восстановлению твердым углеродом сульфидов металлов и сульфидных концентратов.

На основании проведенных экспериментов предложен механизм твердофазного восстановления оксидов углеродом через промежуточные газофазные химические реакции с участием водорода, а также сделаны выводы по использованию прямого восстановления рудных оксидов в промышленных условиях.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Процессы восстановления оксидов металлов в твердой фазе классифицируются главным образом в зависимости от типа восстановителя. Взаимодействие оксида металла с газообразным восстановителем принято называть реакцией косвенного восстановления, а взаимодействие оксида металла с твердым углеродом – реакцией прямого восстановления.

Механизм прямого восстановления оксидов металлов до сих пор не имеет однозначного объяснения, не существует и четких критериев различия между прямым и косвенным восстановлением, так как прямое восстановление объясняется опять же посредством косвенного восстановления. К отличительным признакам прямого восстановления оксидов твердым углеродом обычно относят, во-первых, протекание процесса в области высоких температур, во-вторых, образование в качестве продукта реакции оксида углерода СО.

Идентификация прямого восстановления по указанным признакам является более корректной, так как восстанавливаемые оксиды металлов могут находиться не только в твердой фазе, но и в шлаковом расплаве, однако для большей определенности восстановительные процессы следует классифицировать не по агрегатному состоянию восстановителя, а по агрегатному состоянию всех участвующих в химическом взаимодействии веществ.

Если ограничиться минимально возможным числом основных исходных веществ, участвующих в химической реакции – двумя и минимально возможным числом получаемых продуктов – одним, то по агрегатному состоянию тех и других веществ химические реакции могут быть подразделены на три класса, объединяющие по шесть типов реакций (табл. 1).

Таблица 1

Агрегатное состояние веществ, участвующих в химической реакции

ТИП РЕАКЦИИ	АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ			
	ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА	ПРОДУКТЫ РЕАКЦИЙ		
		КЛАСС I	КЛАСС II	КЛАСС III
1	Г + Г	Г	Ж	Т
2	Ж + Г	Г	Ж	Т
3	Т + Г	Г	Ж	Т
4	Ж + Ж	Г	Ж	Т
5	Т + Ж	Г	Ж	Т
6	Т + Т	Г	Ж	Т

В отличие от основных исходных веществ в химической реакции могут участвовать вспомогательные вещества (разбавители, растворители, плавни и т.п.), а в отличие от целевого продукта реакцию может сопровождать образование побочных продуктов (в углеродвосстановительных технологических процессах чаще всего – оксида углерода), которые в целях упрощения классификации химических реакций в табл. 1 не учтены.

Агрегатное состояние целевого продукта реакции может оказывать активное влияние на ход самой реакции, а именно:

1. Смещать химическое равновесие в сторону образования продукта реакции за счет естественного удаления последнего из зоны реакции.

2. Нарушать контакт между реагирующими веществами при расположении продукта реакции на границе раздела фаз.

3. Способствовать улучшению контакта между исходными веществами благодаря растворению, по крайней мере, одного из них в продукте реакции.

Течение химических реакций определяется и рядом других факторов, среди которых немаловажное значение имеет степень соприкосновения взаимодействующих веществ. Если проанализировать возможный характер соприкосновения последних, то в соответствии с вышеприведенной классификацией он может быть представлен в виде нижеследующих типов химических реакций.

Тип 1. Если оба исходных вещества находятся в газообразном состоянии, то возможность взаимодействия между ними не имеет ограничений, присущих ниже рассмотренным типам химических реакций. Образование продукта реакции в твердом виде в этом случае способствует течению реакции.

Тип 2. Если один из исходных компонентов реакции, находящийся в жидком состоянии, реагирует с компонентом, находящимся в газообразном состоянии, степень химического взаимодействия может быть более или менее существенной лишь в том случае, когда продукт реакции удаляется с поверхности раздела фаз. Продукт реакции в твердом виде, образуясь на поверхности раздела фаз, ограничивает взаимный доступ реагирующих веществ и прекращает взаимодействие между ними.

Тип 3. Взаимодействие между веществами, находящимися в твердом и га

зоообразном состоянии, может быть эффективным в случае образования продукта реакции в жидком или газообразном виде и вывода его из зоны реакции. При образовании продукта реакции в твердом виде течение реакции осложняется процессом диффузии газа через твердое вещество.

Тип 4. Несмешивающиеся химически взаимодействующие жидкости образуют также небольшую поверхность соприкосновения между собой. И если в результате реакции на границе раздела фаз образуется продукт в твердом виде, то реакция между жидкими исходными веществами также будет затухать. Наилучшую возможность для химического взаимодействия представляет случай, когда обе реагирующие жидкости взаимно растворимы.

Тип 5. Соприкосновение исходных веществ в случае, когда одно из них при взаимодействии находится в твердом состоянии, а другое – в жидком, является достаточно большим (имеется поверхность контакта). Взаимодействие между исходными веществами должно возрасти при растворении твердого компонента в жидком, а в случае образования продукта реакции в твердом виде оно должно замедляться, если продукт реакции не удаляется с поверхности раздела фаз.

Тип 6. Точечное соприкосновение исходных веществ в твердых агрегатных состояниях обычно является совершенно недостаточным для достижения практически эффективных скоростей химических реакций. Причем и точечные контакты между твердыми реагирующими веществами нарушаются в случае образования между ними продукта реакции также в твердом виде.

Реакции типов 1–5 всех трех классов широко распространены в химической технологии и благодаря сравнительно мягким температурным условиям, как правило, довольно легко идентифицируются по агрегатному состоянию участвующих в реакции веществ. Много сложнее обстоит дело с так называемыми твердофазными реакциями типа 6 классов I, II и III, возможность интенсивного протекания которых по заключению ряда исследователей [43] весьма ограничена. Но именно к этому типу реакций следует отнести такой твердофазный процесс, как прямое восстановление оксидов металлов.

«Механизм этих реакций в твердом состоянии, – пишет А.М. Гинстлинг в работе [70], – трактуется обычно по Тамману, как непосредственное взаимодействие между твердыми веществами, происходящее за счет отрыва частиц (атомов, молекул, ионов или комплексов) от кристаллической решетки одного реагента и проникновения их в решетку другого реагента без предварительного перехода в газообразное или жидкое состояние».

Исходя из чисто физической характеристики порошкообразного состояния веществ и прежде всего – величины поверхности контакта между твердыми частицами, А.М. Гинстлинг в работе [70] пришел к выводу, что интенсивная массопередача в процессах химического превращения смесей твердых веществ вполне возможна при участии газовой или жидкой фазы в этих процессах, а относительная роль строго твердофазного механизма протекания реакции в интенсивном процессе взаимодействия твердых веществ в реаль

ных условиях может быть лишь весьма незначительной.

Справедливость этого заключения будет показана ниже на примере ряда углеродвосстановительных технологических процессов, описываемых твердофазными реакциями типа 6 классов I, II и III, то есть отличающихся по агрегатному состоянию целевого продукта.

1.2. ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

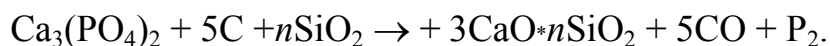
В качестве примера химической реакции типа 6 класса I может служить технологический процесс электротермического получения фосфора [23, 292].

Исходным сырьем для производства фосфора электротермическим методом является фосфорнокислый кальций $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, имеющий температуру плавления 1780°C , а в качестве восстановителя применяются различные углеродистые материалы (каменноугольный кокс, антрацит), находящиеся в твердом агрегатном состоянии.

Вот как характеризуется электротермический способ получения фосфора, например, в работе [292]:

«Для производства фосфора используют трехкомпонентную шихту, состоящую из фосфорита, флюса (кремнезема) и восстановителя (кокса). Эту шихту перерабатывают в электрических руднотермических печах. Фосфорная печь является химическим реактором, в котором идут процессы плавления и химического взаимодействия. Реакционное пространство печи по высоте можно условно разделить на четыре зоны: верхняя – зона нагрева шихты и твердофазных реакций; ниже – зона плавления минералов, растворения твердых высокоплавких компонентов в расплаве и образования фосфатно-кремнистой жидкой фазы; еще ниже – углеродистая зона, где осуществляется основная химическая реакция восстановления фосфата кальция в присутствии SiO_2 ; и в самом низу – зона шлака и феррофосфора.

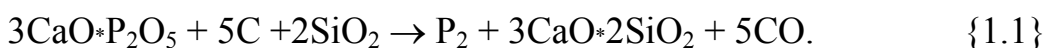
В общем виде восстановление фосфата кальция до фосфора углеродом в присутствии кремнезема может быть представлено реакцией:



Эта эндотермическая реакция, идущая с большим поглощением тепла (около 1600 кДж), осуществляется при $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$.

Механизм восстановления фосфата кальция весьма сложен, а сам процесс многостадийный. Согласно современным представлениям фосфат кальция поступает в расплав в результате плавления или растворения в фосфорно-кремнистом расплаве исходных фосфатных минералов» [292, с. 121–122].

В самом деле, процесс получения фосфора протекает в условиях температур, обычно не превышающих 1500°C , именно благодаря осуществлению реакции по уравнению:



Вводимый в шихту диоксид кремния SiO_2 (кварцевый песок) плавится при температуре 1710°C , но в результате взаимодействия с оксидом кальция CaO (температура плавления 2600°C) образует всевозможные легкоплавкие силикаты кальция. По диаграмме состояния системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ молекулярному соотношению $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 2/3$ соответствует эвтектический сплав состава $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{CaO} - 54$ и $\text{SiO}_2 - 46$ мас.%), имеющий температуру плавления 1440°C [255].

Легкоплавкие силикаты кальция служат растворителем для фосфорнокислого кальция и способствуют переводу последнего из твердого состояния в жидкое. Соответственно этому на начальном этапе процесса шихта в печи нагревается открытой электрической дугой до плавления, а после появления расплава, печь входит в вышеуказанный температурный режим, и шихта нагревается за счет электросопротивления.

Весьма примечательно характеризуется в работе [288] процесс восстановления фосфатов кальция до фосфора углеродистым восстановителем на низкотемпературной (твердофазной) стадии :

«... процессы с участием твердой и газовой фаз, имеющие место в заводской печи, не играют решающей роли. ...уменьшение содержания связанного фосфора в шихте имеет место только после появления жидкой фазы.

Даже в лабораторных условиях, где применялась более мелкая шихта, чем в заводской печи, и большой избыток углерода, до начала спекания восстанавливается не более 5–8% руды до элементарного фосфора. Стало быть, подавляющая часть процесса взаимодействия между кусковыми материалами протекает восстановлением жидких шлаков» [288].

Отсюда следует, что технологический процесс электротермического получения фосфора должен быть отнесен к химическим реакциям типа 5 класса I, в которых основные исходные вещества находятся в жидком и твердом агрегатном состоянии, а целевой продукт реакции – в газообразном. Переводу одного из исходных веществ из твердого состояния в жидкое способствует вспомогательное вещество – диоксид кремния, побочными продуктами реакции являются жидкий силикат кальция и газообразный оксид углерода. Возможность осуществления этого процесса достигается достаточно дорогим путем: для получения 1 т целевого продукта – фосфора – необходимо производить до 10 т побочного продукта – силиката кальция (шлака).

Однако, как это удалось показать автору работы [216], степень низкотемпературного – твердофазного – восстановления фосфатов кальция до фосфора углеродистым восстановителем может быть значительно увеличена, если процесс осуществлять в токе водорода.

«Навеска шихты в фарфоровой лодочке подвергалась науглероживанию при 1100°C ($V_{\text{CH}_4} = 100$ мл/мин). После чего извлекалась из реактора и для определения количества осевшего углерода взвешивалась. Оказалось, что за 1 час на лодочке с содержимым оседало 0.7–0.8 г углерода. Науглероженные

шихты помещались в другой реактор и при 1300 °С в течение 1 часа в токе водорода или азота подвергались восстановлению. Результаты опытов представлены в таблице...» (табл. 2).

Таблица 2

Прямое восстановление фосфата кальция в токе водорода и азота

Состав шихты	Скорость подачи газа (мл/мин)		Восстановленный P ₂ O ₅ (%)
	H ₂	N ₂	
Ca ₃ (PO ₄) ₂ +3SiO ₂	—	50	13.8
То же	50	—	54.4
Ca ₃ (PO ₄) ₂ +3Al ₂ O ₃	—	50	12.2
То же	50	—	56.0
Ca ₃ (PO ₄) ₂ +Al ₂ O ₃ *2SiO ₂	—	50	11.7
То же	50	—	65.1
Ca ₃ (PO ₄) ₂ +3SiO ₂ (*)	—	50	64.0
То же	50	—	84.0

(*) Науглероженная шихта была растерта в ступке, после чего подверглась восстановлению.

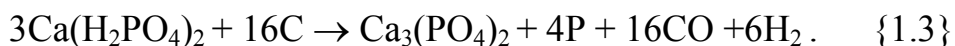
Из данных табл. 2 следует, что восстановление науглероженных шихт в атмосфере водорода протекает в 4–5 раз быстрее, чем в атмосфере азота. Сравнивая степень восстановления в токе азота науглероженной шихты и шихты, тщательно перемешанной с пиролизным углеродом, можно заметить, что степень восстановления во втором случае почти в 5 раз выше, а при пропуске через реактор водорода она выше почти в 6 раз. Это доказывает, что водород способен ввести в реакцию большое количество малоактивного углерода.

Приведенные данные убедительно свидетельствуют, что процесс восстановления фосфата кальция из жидкой фазы до фосфора по реакции {1.1} может быть с успехом заменен на прямое восстановление в твердой фазе, если при этом наряду с твердым углеродом использовать водород. Это, в свою очередь, означает, что присутствие водорода играет важную роль в процессах прямого восстановления.

Поэтому не удивительно, что история развития производства фосфора начиналась именно с процесса восстановления фосфата кальция твердым углеродом в присутствии водорода. До электротермического способа получения фосфора (1890 г) существовал так называемый кислотный способ [255, с. 125], по которому трикальцийфосфат обработкой разбавленной серной кислотой сначала переводился в монокальцийфосфат по реакции:



а затем полученный монокальцийфосфат восстанавливался углем в ретортных печах при температуре 1000–1170 °С по реакции:



Степень извлечения фосфора по приведенной реакции теоретически не должна превышать 66% , а практически она не превышала и 50%. Возможно, низкая степень извлечения фосфора по реакции {1.3} объясняется тем, что водород улетучивался из реакционной зоны значительно раньше, чем могло быть достигнуто более полное восстановление фосфата кальция.

1.3. ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Еще одним важным примером химических реакций типа 6, но относящихся к классу II может служить электротермическое получение карбида кальция. В промышленных условиях последний получается в дуговых электрических печах в результате взаимодействия оксида кальция с углеродистым восстановителем (кокс, антрацит и т.п.) при температурах, не превышающих 2000 °С, по реакции:



В чистом виде карбид кальция плавится при температуре 2300 °С, но в смеси с оксидом кальция образует более легкоплавкие сплавы. По диаграмме состояния в системе $\text{CaC}_2 - \text{CaO}$ имеется эвтектика состава $\text{CaC}_2 - 68$ и $\text{CaO} - 32$ мас.% с температурой плавления 1750 °С.

«Реакция между твердыми компонентами шихты (CaO и C), – сказано в работе [264], – имеет существенное значение только в начальный период работы печи, до того как образовалась жидкая фаза. После появления жидкой фазы образование CaC_2 основывается на процессах последовательного растворения твердых кусков извести в расплавленной эвтектике $\text{CaC}_2 - \text{CaO}$ и на взаимодействии полученных расплавов с твердым углеродом» [264, с. 90].

Технический карбид кальция так и выпускается в виде сплава с оксидом кальция, в котором CaC_2 содержится не более 80%.

Таким образом, взаимодействие исходных веществ в процессе промышленного получения карбида кальция не является твердофазным и должно быть отнесено к химическим реакциям типа 5 класса II.

Следует обратить внимание на важное для последующего изложения обстоятельство. В тех случаях, когда углерод в качестве восстановителя участвует в химических реакциях, исходное сырье, как правило, строго регламентируется по содержанию воды (влажности). При получении фосфора это мотивируется нежелательным процессом образования фосфина PH_3 , а в производстве карбида кальция – разложением последнего водой. Кроме того, вода недопустима и в связи с дополнительным расходом углерода на ее восстановление.

1.4. ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В качестве примера химических реакций типа 6 класса III, можно рассмотреть механизм образования карбида кремния в условиях его промышленного производства.

Карбид кремния получается в мощных электрических печах сопротивления. Нагревательным элементом печи является керн, выполненный из крупнокускового углеродистого материала. Основным исходным сырьем для производства карбида кремния служат кварцевый песок и нефтяной кокс, при этом шихта располагается концентрически вокруг керна. Процесс получения карбида кремния не относится к категории непрерывных, а является периодическим.

Технология промышленного производства карбида кремния подробно описана, например, в работе [211]. Наиболее характерными ее особенностями, важными для проводимого анализа, являются следующие:

1. Карбид кремния в качестве целевого продукта реакции образуется в твердом виде, не проходя через жидкую фазу.

2. Основные компоненты шихты также не образуют жидкой фазы. Кварц лишь слегка размягчается, но не приобретает достаточной текучести и не создает жидкой ванны.

3. Образование карбида кремния из указанных исходных веществ происходит и при более низких температурах (1300–1600 °C), чем температуры, достигаемые в печи (2200–2500 °C).

В настоящее время общепризнанным является механизм образования карбида кремния с участием газовой фазы, например такой, по которому SiC получается в результате взаимодействия газообразного силицирующего агента (SiO_2 , SiO, Si) с твердым углеродистым материалом. Вот как этот процесс описывается в работе [203]:

«Вначале скрытокристаллический карбид кремния возникает вокруг углеродистых зерен и по трещинам в них. Затем в результате диффузии силицирующего агента процесс перерождения углеродистого материала идет глубже и от последнего остаются лишь реликты; в итоге углеродистый материал полностью замещается карбидом кремния».

Подобное толкование механизма образования карбида кремния, на первый взгляд, может показаться приемлемым, но с помощью этого механизма нельзя объяснить образование карбида кремния на поверхности и кварцевых частиц, замеченное авторами этой же работы:

«В образцах карбида кремния ВАЗ из зоны силоксикона наблюдалось интенсивное явление образования псевдоморфозы SiC по кремнезему. Эта разновидность скрытокристаллического SiC обычно наполнена мельчайшими включениями элементарного кремния ...» [203, с. 5].

В приведенном источнике речь идет об образовании карбида кремния на

поверхности частиц, независимо от того, представлены эти частицы графитом или кварцем, что может произойти только в результате химического газофазного осаждения карбида кремния. Поскольку карбид кремния разлагается инконгруэнтно, естественно полагать, что карбид кремния на частицах кремнезема и графита не может образоваться в результате испарения – конденсации.

Интересно заметить, что в работе [372] промышленный процесс производства карбида кремния с современных позиций охарактеризован следующим образом:

«Изобретение Ачесоном промышленного способа производства карбида кремния в 1893 году явилось третьей (после газоплотнения угольных нитей и осаждения никеля из его карбонила) важной отраслью использования процессов газофазного осаждения. Однако процесс Ачесона включает настолько сложные реакции, что только недавно была обнаружена важность в этом процессе газофазных реакций» [372, с. 595].

Еще в тридцатые годы прошлого века Отто Руфф писал:

«Я убежден, что при производстве карборунда также возможно достигнуть улучшения состава содержащейся в печи газовой фазы и, таким образом достигнуть ускорения процессов рекристаллизации» [308, с. 1552].

Однако в последующие годы исследованиям роли газовой фазы в промышленном процессе образования карбида кремния и возможности ее корректировки с целью оптимизации процесса должного внимания уделено не было.

Для обоснования ведущей роли газовой фазы следует рассмотреть поведение основных компонентов шихты при их нагревании в промышленной электрической печи для производства карбида кремния. При температуре плавления кремнезема (1710 °C) давление его паров составляет величину порядка нескольких мм рт. ст., а при температуре 1850 °C оно достигает значения нескольких десятков мм рт. ст. При температуре свыше 2200 °C давление паров SiO_2 становится равным нескольким сотням мм рт. ст. Следовательно, при температурах, достигаемых в печи в условиях промышленного производства карбида кремния, количество диоксида кремния в газовой фазе довольно значительно, и процесс образования карбида кремния через газообразный кремнезем представляется весьма реальным.

Весьма значительный вклад в создание газовой фазы углеродсодержащих веществ вносит и второй компонент шихты – нефтяной кокс. Представлять графит и тем более нефтяной кокс в виде чистого углерода на основании изложенного в работах [97, 98, 170] никаким образом нельзя – эти углеродистые материалы всегда содержат в своем составе водород.

В литературных источниках также имеются данные, свидетельствующие о выделении водорода из графита при его нагревании:

«Выделение газов при температуре ниже 1100°C из нагретых в вакууме графитированных образцов, после дегазации в вакууме при комнатной тем

пературе, достигает примерно 0.15 мл на грамм. Их процентное содержание в обычном образце следующее:

Газ	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	Углеводороды	H ₂	H ₂ O
Содержание, (% мас.)	14	1.5	2.5	14	3.7	55	8.1

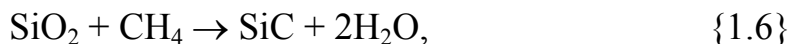
Присутствие углеводородов, кроме метана, указывает, что реакции между парами атмосферной влаги и графитом могут происходить во время медленного охлаждения печей» [237].

Что же касается нефтяного кокса, то он при нагревании до температуры 1000 °С выделяет около 11 мас.% летучих газообразных веществ, в основном водорода и углеводородов. С повышением температуры нагревания нефтяного кокса общее количество выделяющихся газообразных веществ становится еще большим. По данным работы [356] при нагреве нефтяного кокса до 1000 °С выделяющиеся летучие вещества имеют состав (% мас.): CH₄ – 8–12; H₂ – 60–80; CO – 0.5–3.2; CO₂ – 0.5–0.8; C_nH_m – 0.1–0.5, то есть летучие вещества состоят в основном из метана и водорода – эффективных восстановителей.

Можно оценить эффективность возможного участия метана и водорода, выделяющихся из нефтяного кокса, в процессе восстановления SiO₂ до SiC в промышленных условиях. При стехиометрическом составе шихты для осуществления реакции:



на каждые 60 кг кварцевого песка требуется 36 кг нефтяного кокса (если последний считать чистым углеродом). Если допустить, что восстановление SiO₂ до SiC происходит за счет метана по реакции:



то на каждые 60 кг кремнезема потребуется 16 кг метана, что от требуемого количества нефтяного кокса составляет 44.5 мас.%. Такого количества метана за счет летучих веществ нефтяного кокса, естественно, не получить (при 1000 °С из нефтяного кокса выделяется примерно 1.1 мас.% CH₄). Но для того, чтобы получить это количество метана гидрогенизацией углерода нефтяного кокса в условиях промышленной печи, нужно всего лишь 4 кг водорода или 11.1 мас.% от требуемого количества нефтяного кокса. Близкое к этому количество водорода (при 1000 °С из нефтяного кокса выделяется ~8.8 мас.% H₂) в составе углеродистой части шихты имеется.

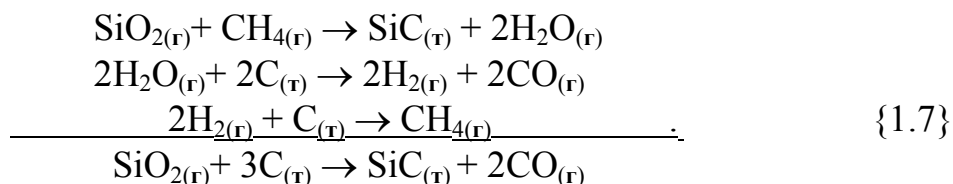
Источником недостающих по балансу количеств метана и водорода могут служить:

1. Избыток нефтяного кокса по сравнению со стехиометрическим составом шихты за счет углеродистого материала керна печи, состоящего в основном из свежего нефтяного кокса.

2. Летучие газообразные вещества древесных опилок, вводимых в шихту с целью повышения ее газопроницаемости.

3. Регенерация водорода в результате восстановления образующейся H_2O за счет взаимодействия с углеродом нефтяного кокса и в связи с этим многократное использование водорода в процессе его движения от керна печи к периферии в качестве агента, газифицирующего углерод.

На основании изложенного образование карбида кремния в условиях его промышленного производства может быть представлено в виде последовательно повторяющегося цикла следующих химических реакций:



Основной реакцией процесса, приводящей к образованию целевого продукта – карбида кремния в твердом виде, по-видимому следует считать реакцию взаимодействия между газообразными кремний- и углеродсодержащими исходными веществами, то есть реакцию типа 1 класса III. Водород при этом играет роль вспомогательного вещества, способствующего газификации исходных компонентов шихты, а оксид углерода является побочным продуктом, образующимся на последнем этапе процесса.

Если серию вышеприведенных химических реакций {1.7} рассматривать с позиций возможности протекания этих реакций не по отдельности, а по их суммарному энергетическому эффекту, то с точки зрения химической термодинамики каждая из слагаемых реакций является возможной в условиях образования карбида кремния, поскольку возможна суммарная реакция.

Теоретически, при высоких температурах гидрогенизация углерода до CH_4 может и не происходить, завершаясь образованием таких газообразных углеводородных радикалов, как, например, CH_3 , CH_2 и CH , или других углеводородов с еще меньшим содержанием водорода, но устойчивых при высоких температурах, которые в равной степени с метаном являются эффективными газообразными восстановителями. За счет взаимодействия с водородом может происходить и восстановление диоксида кремния до SiO и Si или даже до SiH , SiH_2 , SiH_3 и SiH_4 , способствующее повышению летучести кремнийсодержащего компонента шихты до значительной при сравнительно низких температурах.

Считается, что ни о какой газификации исходных компонентов шихты в промышленном процессе производства карбида кремния за счет водорода и водородсодержащих газообразных веществ нельзя говорить, поскольку процесс получения карбида кремния длится около 30 ч, а температура керна печи достигает 2000°C после 8–10 ч работы – вполне естественно, что содержащиеся водород, влага шихты и летучие вещества нефтяного кокса должны удалиться из печи в течение первых часов кампании. В том, что это далеко не

так, свидетельствуют данные о составе отходящих из печи газообразных продуктов химических реакций, протекающих в ней при производстве зеленого и черного карбида кремния. Эти данные, заимствованные из работы [293], приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Время от начала кампании, ч	Содержание газообразных веществ при получении зеленого SiC, об. %							
	У поверхности				В керне			
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
1	5.6	36.9	54.4	3.1	2.8	48.8	49.1	-
2	3.2	47.0	-	-	1.8	56.0	-	-
4	2.1	85.9	12.0	-	1.6	81.4	16.0	0.5
7	3.0	72.0	25.0	-	1.4	77.8	12.0	-
10	2.1	69.5	28.0	-	1.5	92.7	5.0	-
12	1.9	73.6	23.0	-	0.8	93.6	4.5	-
15	2.2	66.1	31.7	-	0.8	95.2	4.0	-
17	1.3	95.5	3.4	0.1	1.2	92.3	6.4	-
19	1.4	84.4	15.0	-	0.8	90.7	8.3	-
23	1.5	83.2	14.3	-	0.8	89.0	9.8	-

Таблица 4

Время от начала кампании, ч	Содержание газообразных веществ при получении черного SiC, об. %							
	У поверхности				В керне			
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
2	1.5	59.0	-	-	1.1	64.2	-	-
4	1.1	79.0	-	-	0.8	84.3	-	-
7	1.7	86.8	11.0	-	0.9	86.8	12.1	-
10	1.9	77.2	22.5	-	0.4	87.4	-	-
12	1.7	77.8	20.5	-	1.5	85.8	12.0	-
15	1.7	-	-	-	1.4	86.7	-	-
17	1.8	82.0	-	-	1.5	78.8	-	-
19	1.9	85.0	-	-	1.6	87.0	-	-
23	1.5	84.5	-	-	1.5	86.2	-	-
26	2.7	83.3	14.0	-	1.9	84.9	13.2	-

При рассмотрении результатов анализа газообразных продуктов химических реакций, протекающих в печи для производства карбида кремния, удивляет обилие водорода, выделяющегося не только у поверхности, но и в керне печи, и не только в начале, но и в течение всей кампании. Ведь если образование карбида кремния в промышленных условиях происходит по реакции {1.5}, то о получении водорода в качестве побочного продукта реакции вообще нельзя говорить. Но утверждать, что источником водорода в течение всей кампании производства карбида кремния являются только загруженные в печь исходные вещества тоже нельзя. Печи для производства карбида кремния относятся к открытому типу и источником поступления водорода в

них может служить влага из окружающего воздуха. Не исключено, что скорость образования карбида кремния в промышленных условиях лимитируется именно этим процессом поступления в печь водородсодержащих веществ.

Таким образом, есть достаточные основания полагать, что образование карбида кремния в промышленных условиях происходит в результате взаимодействия между газообразными кремний- и углеродсодержащими веществами, а образовавшийся карбид кремния осаждается из газовой фазы на различных твердых поверхностях.

Из изложенного следует также, что длительное нагревание шихтовых материалов в электрической печи до весьма высоких температур обусловлено, прежде всего, необходимостью их газификации. Для того чтобы получить требуемое для реакции количество газообразных кремнийсодержащих компонентов, кремнезем достаточно нагреть до температуры порядка 1700 °С. Что же касается газообразных углерод- и водородсодержащих веществ, то их выделение из нефтяного кокса происходит неравномерно и с повышением температуры более 1000 °С становится все меньше. Для того, чтобы компенсировать недостаток этих компонентов, необходимых для полного восстановления SiO_2 до SiC , приходится длительно перегревать углеродистую часть шихты, доводя температуру в керне печи до 2500 °С, в то время как для образования карбида кремния достаточно более низких температур.

Отсюда вытекает вывод о необходимости введения в печь для производства карбида кремния водородсодержащих веществ, разлагающихся или взаимодействующих с углеродом кокса при высоких температурах с выделением водорода. Таким путем можно снизить рабочую температуру процесса и сократить его продолжительность.

Тот факт, что образование карбида кремния в промышленных или лабораторных условиях происходит в результате химического газофазного осаждения подтверждается экспериментальными данными. (Под химическим газофазным осаждением подразумевается образование карбида кремния в газовой фазе из газообразных исходных веществ с последующим его осаждением на любых твердых поверхностях).

Достаточно убедительным подтверждением образования карбида кремния из газовой фазы является его получение при производстве кварцевого стекла. Для плавки непрозрачного кварцевого стекла применяют закрытые электрические печи сопротивления с вертикально расположенным графитовым нагревателем, вокруг которого насыпается кварцевый песок (рис. 1).

После включения печи температура нагревателя быстро повышается до 1900–2000 °С и происходит оплавление близлежащих слоев кварцевого песка. Образующиеся при нагреве газообразные продукты создают определенное избыточное давление, отодвигающее наплавленный блок кварца на некоторое расстояние от графитового нагревателя. Продолжительность плавки колеблется от 0.5 до 4–5 ч. [259].

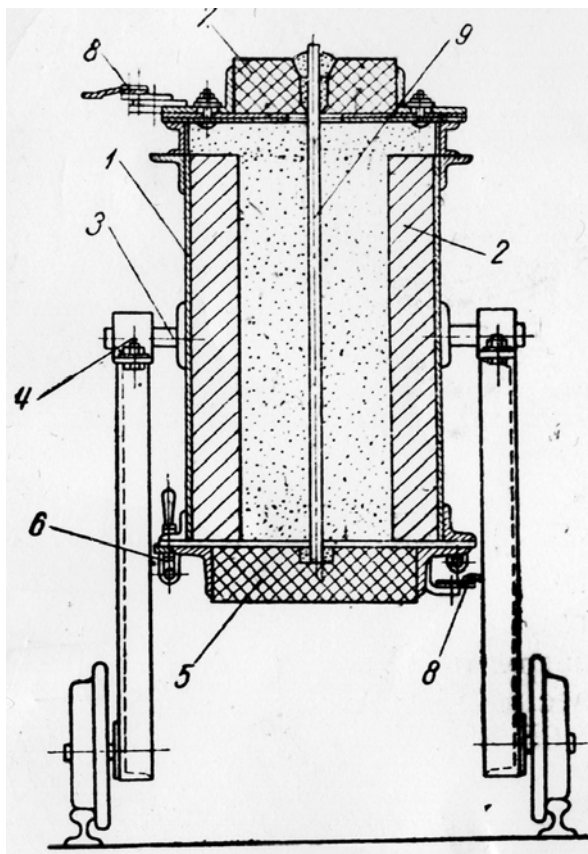


Рис.1 Электродпечь сопротивления для плавки кварцевого стекла [259].

1 – стальной кожух; 2 – футеровка; 3 – цапфы; 4 – станина; 5 – нижний электрод; 6 – защелка; 7 – верхний электрод; 8 – шины электропитания; 9 – графитовый нагреватель.

Несмотря на то, что непосредственный контакт между графитовым нагревателем и кварцевым блоком отсутствует и продолжительность плавки невелика, графитовый нагреватель покрывается при этом плотным серо-зеленым слоем кристаллического карбида кремния толщиной от десятых долей миллиметра до 2 мм. Образующийся слой карбида кремния, по данным химического анализа, содержит 97.5% карбида кремния и около 1.5% кремния [259]. Карбид кремния в данном случае несомненно получается путем химического газофазного осаждения, скорее всего, по реакции {1.7}.

Авторами работ (90–92) проводились опыты в лабораторной электрической печи сопротивления, аналогичной по конструкции с показанной на рис. 1, но имеющей существенное отличие: корпус печи в верхней и нижней части был снабжен двумя патрубками, предназначенными для ввода газообразных соединений в реакционный объем печи и вывода из него газообразных продуктов реакции. Было установлено, что графитовый нагреватель при температуре 2000 °С в токе водорода разрушается в течение нескольких минут. (Разрушение графита в этих условиях, естественно, происходит в результате гидрогенизации углерода, то есть в результате образования газообразных уг

леводородных соединений).

Если при температуре графитового нагревателя 1850 °С в реакционную зону вместе с водородом подать четыреххлористый кремний, который сам по себе в этих условиях не взаимодействует с графитом, то на графитовом нагревателе в зоне охлаждаемых контактов образуется слой карбида кремния (рис. 2). Контакт этого слоя с графитовым нагревателем, частично разъеденным водородом, буквально, точечный. Образование карбида кремния в данном случае происходит по реакции:



Образующийся в этих условиях карбид кремния, как и в случае плавки кварцевого стекла, по данным рентгеноструктурного анализа имеет кубическую структуру и, что очень существенно, тот и другой карбид кремния имеет характерную для осажденных из газовой фазы веществ ориентацию кристаллов: они располагаются своими плоскостями наиболее плотной упаковки атомов {111} параллельно поверхности осаждения.



Рис. 2 Кубический карбид кремния (зеленый), полученный путем газофазного осаждения на графитовом нагревателе.

Таким образом, приведенный анализ восстановительных технологических процессов показывает, что процессы с участием твердого углерода не могут быть отнесены только к твердофазным химическим реакциям типа 6, так как в химическом взаимодействии всегда принимает участие жидкая или газовая фаза основных реагирующих веществ.

В том случае, когда восстанавливаемое вещество при температуре процесса образует жидкую фазу, восстановление может осуществляться непосредственно твердым углеродом. В этом случае к реакциям прямого восстановления, по мнению автора настоящей работы, должны быть отнесены не только твердофазные химические реакции (тип 6, класс III), но также и реак

ции восстановительной плавки с участием твердого углерода (тип 5, класс II).

Если же восстанавливаемое вещество находится в твердой фазе, его восстановление твердым углеродом осуществляется при участии газообразного реагента – водорода, при этом восстановительные процессы, протекающие с участием твердого углерода, могут быть дополнительно интенсифицированы путем подачи в реакционную зону водорода или водородсодержащего вещества, например водяного пара.

Данное утверждение, по-видимому, является справедливым и для наиболее распространенного твердофазного процесса, описываемого химической реакцией типа 6 класса III, – прямого восстановления оксида железа.

Процессы получения железа в твердой фазе классифицируются не только в зависимости от агрегатного состояния восстановителя, но и по ряду других признаков. В зависимости от применяемого технологического оборудования эти процессы делятся на непрерывные (шахтные, вращающиеся и проходные печи) и периодического действия (реторты).

В качестве примера того, что восстановительные процессы, протекающие с участием твердого углерода, могут быть дополнительно интенсифицированы путем подачи в реакционную зону водородсодержащего вещества (водяного пара) можно рассмотреть такие промышленные способы получения железа непрерывного действия, как «Хоганес» и «Хит Фаст», описание которых заимствовано из работы [218].

О способе «Хоганес» в работе [218] сказано следующее:

«Губчатое железо, получаемое в проходных печах, используется главным образом в порошковой металлургии. Особые требования к химическому составу железного порошка определяют отличительные черты такого производства: высокая чистота сырья и достижение высокой степени восстановления. Процессы получения губчатого железа в проходных печах характеризуются сравнительно низкой производительностью, что повышает стоимость продукции и ограничивает их применение. Способ «Хоганес» получил наибольшее промышленное применение в производстве железного порошка. Концентрат или окалина и смесь угля с известняком отдельными несмешивающимися слоями загружают в круглые керамические капсулы. Капсулы с шихтой на вагонетках непрерывно подают в туннельную печь, где их нагревают, выдерживают при 1150–1200 °С и охлаждают, после чего брикеты губчатого железа извлекают из капсул. В процессе можно использовать низкосортные угли, в том числе, высокосернистые. Время пребывания капсул в печи 80–90 часов. Губчатое железо, получаемое на заводах в Швеции, содержит (%): $Fe_{общ}$ – 97; $Fe_{мет}$ – 93; S – 0.008–0.015; P – 0.011; C – 0.1; $O_2 < 1.5$. На одну тонну губчатого железа расходуется 0.5–0.6 т коксовой мелочи и 0.1–0.15 т известняка» [218].

В нашей стране процесс, аналогичный способу «Хоганес», был успешно реализован на Сулинском металлургическом заводе (СМЗ), где в составе ис

ходных материалов применяли (% мас.): окалина – 60, термоантрацит – 30–32 и известняк – 8–10. Карборундовые капсулы с шихтой (350 кг) устанавливали на вагонетки и восстанавливали в туннельной печи длиной 141,5 м при 1150–1180 °С. Время пребывания капсул в печи 120–130 ч. Выход губки из одного капсула – 160–170 кг.

Таким образом, для прямого восстановления железа в проходной печи по способу «Хоганес» требуется от 80–90 до 120–130 часов.

Способ «Хит Фаст» в работе [218] описывается следующим образом:

«Технология процесса «Хит Фаст» заключается в быстром нагреве и восстановлении рудо-топливных окатышей при 1250–1280 °С в кольцевой печи. В процессе используются богатые концентраты (67–69% Fe) и некоксуемые угли. Степень металлизации губки 95–98%.

Тонкоизмельченный концентрат и уголь смешиваются с бентонитом и подвергаются окомкованию. Сырые рудо-угольные окатыши сушатся в конвейерной сушилке при 150 °С в течение 15 мин, после чего укладываются тонким слоем (в один окатыш) на подину вращающейся кольцевой печи с прямым обогревом, где последовательно проходят зоны нагрева и восстановления. Печь отапливается за счет сжигания природного газа или мазута и выделяющихся из окатышей в процессе нагрева и восстановления летучих угля и окиси углерода.

Отличительной особенностью процесса является загрузка на подину печи тонкого слоя окатышей, нагрев которых производится излучением от высокотемпературного факела, горящего непосредственно над слоем. Это обеспечивает прогрев и почти полное восстановление окатышей в течение 6–8 минут» [218].

При сравнении этих двух, казалось бы, аналогичных процессов прямого получения железа нельзя не обратить внимание на то, что при использовании одного и того же восстановителя – угля и при практически одинаковых температурах восстановления существует огромная разница во времени их протекания. Так в способе «Хоганес» восстановление оксида железа идет в 800–900 раз дольше, а в способе, реализуемом на Сулинском заводе, в 1200–1300 раз дольше, чем в способе «Хит Фаст».

Если допустить, что скорость восстановления лимитируется поступлением в реакционную зону водородсодержащего вещества (воды), то в способе «Хоганес», где источником водорода служит влага воздуха, процесс восстановления протекает медленно – за сотни часов. В то же время, в способе «Хит Фаст» пары воды поступают в реакционную зону целенаправленно, как продукт сгорания углеводородного топлива – мазута и природного газа, поэтому оксид железа восстанавливается до металла за считанные минуты.

1.5. ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ С УЧАСТИЕМ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Несмотря на множество достаточно очевидных фактов, всегда сопровождающих твердофазное получение железа, прямое восстановление оксидов металлов в течение длительного времени относилось к категории малоизученных процессов. Еще в 1952 г П. В. Гельд и В.Г. Власов так оценивали состояние вопроса:

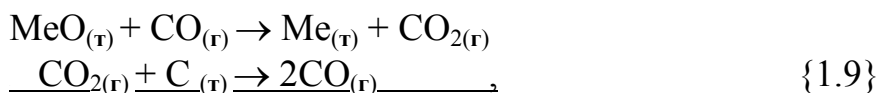
«Механизм восстановления окислов металлов твердым углеродом является одним из наименее экспериментально разработанных в теоретической металлургии. Не только детали, но и макроскопические этапы этого важнейшего технологического процесса не имеют еще должного опытного обоснования» [65].

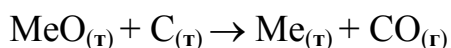
В 1960 году по оценке В.Г. Власова [52] ясности в понимании механизма восстановления оксидов металлов твердым углеродом не прибавилось:

«Восстановление окислов металлов твердым углеродом, то есть так называемое прямое восстановление, существенно отличается от восстановления газообразными восстановителями. Различие состоит прежде всего в том, что при прямом восстановлении вследствие образования конденсированного продукта реакции (низший окисел, металл) нарушается контакт между углеродом и восстанавливаемым окислом. Однако это обстоятельство не прекращает реакции и она протекает при подходящих условиях вплоть до полного превращения окисла в металл. Для объяснения этого факта было предложено несколько гипотез о механизме прямого восстановления.

Гипотеза Баукло с сотрудниками о диффузии углерода через слой конденсированного продукта реакции признана в настоящее время ошибочной. Предположение о предварительной диссоциации окислов металлов в процессе восстановления оказалось также несостоятельным. Наиболее распространенной и подтверждающейся экспериментами является мысль о решающей роли газовой фазы в механизме прямого восстановления окислов металлов. Эта точка зрения впервые четко была сформулирована А.А. Байковым. Согласно этой гипотезе прямое восстановление осуществляется путем взаимодействия окисла металла с окисью углерода и регенерации последней по реакции $C + CO_2 = 2CO$; однако это предположение требует дополнительной разработки, в частности, для случая восстановления окислов при низких температурах, ибо отдельно взятая реакция $C + CO_2 = 2CO$ при температурах ниже 700–800 °С протекает с малой скоростью» [52].

Однако металлурги уже давно пришли к выводу, что процесс восстановления оксидов металлов углеродом не может быть описан ни реакцией типа 6 класса II, ни реакцией типа 6 класса III (табл. 1) и большинством исследователей [19, 41, 45, 57, 58, 76–80, 198, 243, 245, 305, 313, 357, 368] отмечается несомненное участие в процессе газовой фазы, в связи с чем последний, по их мнению, может быть охарактеризован только суммой реакций:





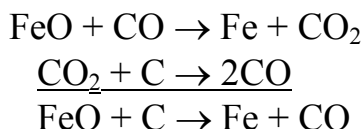
из которых первая является основной и должна быть отнесена к химическим реакциям типа 3 класса III (табл. 1).

В современных литературных источниках процессы прямого и косвенного восстановления оксидов металлов характеризуются следующим образом.

«Восстановителями оксидов железа в доменной печи служат углерод, оксид СО и водород. Восстановление углеродом принято называть прямым восстановлением, а газами – косвенным» [58, с. 94].

«Восстановление, происходящее с помощью газов-восстановителей (окси углерода и водорода) и сопровождающееся образованием двуокиси углерода и водяных паров называется непрямым или косвенным, а при помощи твердого углерода с образованием в результате реакции окиси углерода – прямым» [19, с. 105].

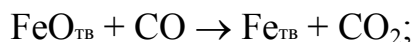
«При высоких температурах газ содержит ничтожное количество CO_2 , так как скорость реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ велика. Поэтому реакция восстановления железа при высоких температурах идет с затратой твердого углерода, а продуктом восстановления является окись углерода. Отсюда реакцию восстановления можно записать следующим образом:



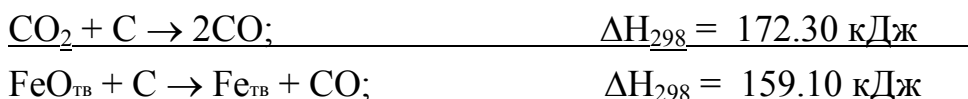
В зависимости от вида газообразного продукта восстановления (в доменной печи) различают *прямое* и *непрямое* (косвенное) восстановление. В первом случае продуктом является СО, а во втором – CO_2 или H_2O

В действительности же развитие реакции $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$ значительно, что свидетельствует о том, что отделение кислорода от окисла осуществляется газом (СО или H_2). Однако механизм прямого восстановления в достаточной мере еще не расшифрован. Обычно принимают (в согласии с экспериментальными данными), что косвенное восстановление соответствует умеренным температурам (до 900–1000 °С), а прямое – высоким. В зоне умеренных температур восстановление Fe_2O_3 и Fe_3O_4 практически заканчивается, а восстановление FeO не заканчивается. Поэтому, если восстановление Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в основном происходит непрямым путем, то восстановление FeO осуществляется и прямым, и непрямым путем» [45, с. 152–153].

«Восстановление окислов возможно также за счет твердого углерода. Такое восстановление называется прямым и рассматривается как суммарный процесс восстановления окисью углерода и взаимодействия углерода с двуокисью углерода по следующим реакциям:

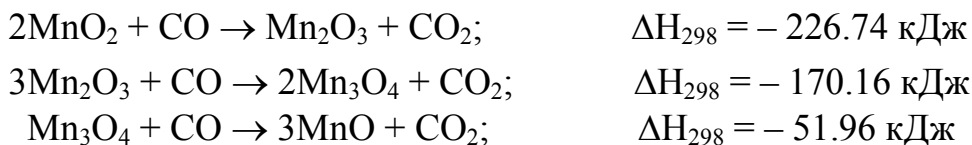


$$\Delta H_{298} = -13.20 \text{ кДж}$$



Таким образом, непосредственное восстановление осуществляется газовым восстановителем – окисью углерода, а твердый углерод, взаимодействуя с продуктом восстановления – двуокисью углерода, регенерирует окись углерода. Для прямого восстановления необходимо регенерирование двуокиси углерода в окись углерода со скоростью, восполняющей расход последней на восстановление. Прямое восстановление развивается тем сильнее, чем выше температура. В доменной печи в зоне температур 900–1000 °С и выше восстановление происходит исключительно прямым путем. При выплавке обычных сортов чугуна от 40 до 60% железа восстанавливается из вюстита прямым путем. При выплавке чугуна с высоким содержанием марганца и кремния прямое восстановление достигает 80%.

Окислы марганца вносятся в доменную печь железной, марганцевой рудами или агломератом и восстанавливаются ступенчато аналогично окислам железа:



Восстановление до закиси марганца происходит в шахте на горизонтах температур 400–800 °С. Закись марганца трудно восстановима и восстанавливается только за счет твердого углерода по реакции:

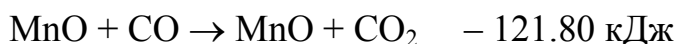


с затратой тепла большей, чем при восстановлении закиси железа. Поэтому при выплавке ферромарганца расход кокса составляет 2.2–2.5 массовых единиц на единицу сплава» [313, с. 509–510].

На последней цитате следует остановиться подробнее, так как подобная трактовка прямого восстановления монооксида марганца вызывает некоторое недоумение. В предыдущем абзаце прямое восстановление рассматривается «как суммарный процесс восстановления окисью углерода и взаимодействия углерода с двуокисью углерода», а ниже утверждается, что оксид марганца вообще не восстанавливается оксидом углерода, а восстанавливается «только за счет твердого углерода».

На то, что монооксид марганца не восстанавливается газообразным оксидом углерода указывают и другие исследователи восстановительных металлургических процессов:

«Реакция восстановления закиси марганца окисью углерода в условиях доменной плавки практически невозможна:



$$\lg K_p = - 5350/T - 0.75$$

При 1200 °С $K_p \approx 10^{-5}$. Для протекания реакции требуется менее 0.01% CO_2 в газовой фазе. В условиях доменной плавки это недостижимо. Даже при небольших количествах углекислоты возможна обратная реакция» [45, с. 155].

«В то же время, имеются окислы, практически не восстанавливающиеся окисью углерода при таких температурах, при которых углерод с огромной скоростью взаимодействует с углекислотой, переводя ее полностью в окись углерода. Примерами таких окислов могут служить закись марганца, кремнезем и другие.

Эти окислы даже при 1500 °С не реагируют с газообразными восстановителями (оксидом углерода и водородом. – *Авт.*). Однако углеродом они восстанавливаются с достаточно большой скоростью. Ясно, что эти факты не могут быть описаны принятой в настоящее время схемой механизма восстановления окислов углеродом» [257, с. 312].

«Марганец из закиси практически не восстанавливается ни водородом, ни окисью углерода. Наблюдать некоторое восстановление марганца водородом при температуре около 1400 °С и выше можно, но для этого требуется весьма тщательная очистка водорода от кислорода, углекислого газа и водяных паров. ...

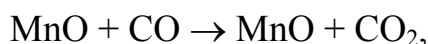
Пользуясь полученными опытными данными и данными о диссоциации углекислого газа, можно вычислить состав нейтральных смесей окиси углерода и углекислого газа для марганца и его закиси. ...

Следовательно, содержание углекислого газа в нейтральной смеси при 1400 °С должно составлять всего 0.03%. Отсюда становится понятной причина невозможности практически осуществить восстановление закиси марганца одной окисью углерода (даже весьма тщательно очищенной от углекислого газа и других окислительных газов). Причина эта состоит в том, что очень трудно удалить образующийся в ходе восстановления углекислый газ (если даже вначале окись углерода была абсолютно чиста) до такой степени, при которой могла бы протекать реакция восстановления марганца.

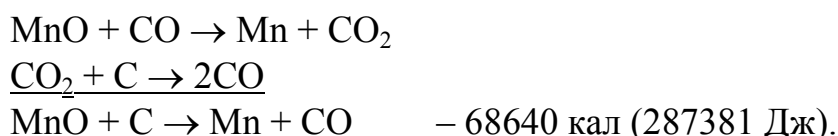
Отсюда следует, что марганец в отличие от железа не может восстанавливаться из закиси непрямым путем, т.е. с образованием углекислого газа, и, таким образом, восстановление марганца возможно только в атмосфере, в которой практически полностью отсутствуют углекислый газ и водяные пары» [257, с. 335].

В то же время, некоторые авторы признают возможность прямого восстановления монооксида марганца с участием оксида углерода:

«Значительно труднее восстановить металлический марганец из закиси по реакции:



которая могла бы протекать, например, при 700 °С только при условии, что в газовой фазе содержание CO_2 не превышает 0.01%. В доменной печи при 700 °С не может быть так мало CO_2 . Такое содержание CO_2 возможно только при температурах выше 1000 °С, когда получаемая в результате восстановления CO_2 полностью реагирует с углеродом. Таким образом, металлический марганец получается по реакциям:



Для восстановления закиси марганца необходимы определенные температурные условия» [78, с. 176–177].

Но какие же температурные условия необходимы для восстановления монооксида марганца оксидом углерода? Если рассматривать отдельно взятую реакцию взаимодействия диоксида углерода с углеродом:



то для этой реакции изменение термодинамического потенциала рассчитывается по эмпирическому уравнению, например, из работы [341, с. 68]:

$$\begin{array}{l} \Delta G^\circ_T = 172130 - 177.46T \text{ Дж} \\ (\Delta G^\circ_T = 41180 - 42.46 T \text{ кал}), \end{array} \quad \{1.11\}$$

которое для значения $\Delta G^\circ_T = 0$ дает температуру химического равновесия реакции {1.10}, равную 970 К.

Для реакции {1.10} константа равновесия определяется из уравнения :

$$\Delta G^\circ_T = -4,575T \lg K_p, \quad \{1.12\}$$

или рассчитывается через парциальные давления участвующих в реакции газов – диоксида углерода и оксида углерода:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{X^2}{1 - X}, \quad \{1.13\}$$

При температуре 970 К изменения термодинамического потенциала реакции не происходит: $\Delta G^\circ_T = 0$, $\lg K_p = 0$, $K_p = 1$. То есть, в равновесной замкнутой химической системе содержится примерно 62% CO и 38% CO_2 .

В табл. 5 приведены заимствованные из работ [54, 201, 305, 341] и дополнительно рассчитанные автором термодинамические параметры равновесной химической системы $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$ при различных температурах и давле

ниях.

Таблица 5

Содержание оксида углерода (об.%) в системе $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{C}$ в зависимости от температуры и давления

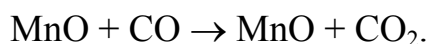
Т, К	$\Delta G^\circ_{\text{т}}$, Дж	$\lg K_p$	K_p	Содержание CO (об.%)	
				$P = 1 \text{ кГ/см}^2$	$P = 10 \text{ кГ/см}^2$
500	+83527	−8.719	$1.910 \cdot 10^{-9}$	0.0044	0.0014
600	+65750	−5.720	$1.905 \cdot 10^{-6}$	0.138	0.044
700	+47972	−3.577	$2.648 \cdot 10^{-4}$	1.61	0.51
800	+30195	−1.970	$1.071 \cdot 10^{-2}$	9.83	3.22
900	+12418	−0.720	$1.905 \cdot 10^{-1}$	35.15	12.88
1000	−5359	+0.280	1.905	72.46	35.14
1100	−23136	+0.098	$1.253 \cdot 10^1$	93.11	65.63
1200	−40913	+1.779	$6.238 \cdot 10^1$	98.32	87.32
1300	−58691	+2.356	$2.270 \cdot 10^2$	99.52	95.95
1400	−76468	+2.851	$7.097 \cdot 10^2$	99.86	98.84
1500	−94245	+3.279	$1.901 \cdot 10^3$	99.95	99.48
2000	−183118	+4.780	$6.026 \cdot 10^4$		

В исходных расчетных уравнениях {1.11} и {1.12} и табл. 5 приняты следующие обозначения: $\Delta G^\circ_{\text{т}}$ – термодинамический потенциал, Дж; Т – температура газа, К; K_p – константа равновесия реакции.

Из данных, приведенных в табл. 5 следует, что при температуре 1500 К (1227 °С) в равновесной замкнутой химической системе содержится примерно 99.95% CO и 0.05% CO_2 . Это означает, что восстановление оксида марганца оксидом углерода при температуре 1200 °С (в доменной печи) невозможно осуществить даже в присутствии твердого углерода, так как при этой температуре для восстановления марганца необходимо снизить концентрацию диоксида углерода ниже 0.01% [45, с. 155].

Но при какой же температуре возможно восстановление монооксида марганца оксидом углерода? Автор работы [77] определяет эту температуру следующим образом:

«В качестве примера рассмотрим реакцию прямого восстановления закиси марганца, для которой реакция имеет вид:



Приближенные зависимости констант равновесия реакций $\text{MnO} + \text{CO} \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$ и $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ от температуры

$$\lg K_1 = -5540/T - 0.66 \text{ и } \lg K_2 = -8916/T + 9.11, \text{ откуда}$$

$$\lg(K_1 K_2) = -14456/T + 8.45.$$

Определим температуру равновесия при общем давлении $P = 1$ ат и двух значениях A – нуль и единица. При отсутствии водорода $A = 0$ и $f(A) = 1$ и температура равновесия

$$T_p = 14456/8.45 = 1710 \text{ K} = 1437^\circ\text{C} \text{ [77, с. 21–22].}$$

Однако в данном случае, суммирование реакций $\text{MnO} + \text{CO} \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$ и $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ позволяет автору работы [77] лишь рассчитать константу равновесия и, соответственно, температуру химического равновесия суммарной реакции $\text{MnO} + \text{C} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}$, при этом температура восстановления монооксида марганца по реакции $\text{MnO} + \text{CO} \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$, естественно, совпадает с температурой равновесия реакции $\text{MnO} + \text{C} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}$.

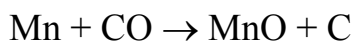
Но как отмечалось выше, с точки зрения химической термодинамики в суммарной реакции {1.9} каждая из слагаемых реакций является возможной в условиях восстановления марганца, так как возможна суммарная реакция.

Из приведенных выше цитат следует, что относительно возможности восстановления монооксида марганца оксидом углерода до сих пор не существует единого мнения. По одним данным при для протекания реакции при 1200°C требуется менее 0.01% CO_2 в газовой фазе, что «недостижимо в условиях доменной плавки» [45], по другим данным – при 1400°C требуется менее 0.03% CO_2 в газовой фазе, поэтому «марганец в отличие от железа не может восстанавливаться из закиси непрямым путем» [257], по третьим данным – содержание CO_2 в газовой фазе менее 0.01% возможно при температуре свыше 1000°C , поэтому восстановление монооксида марганца оксидом углерода осуществимо в доменной печи [78], а по четвертым данным – восстановление монооксида марганца оксидом углерода возможно только при температуре химического равновесия реакции $\text{MnO} + \text{C} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}$, то есть при 1437°C [77].

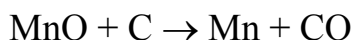
Это еще раз подтверждает высказанное автором настоящей работы мнение, что нельзя воспринимать в качестве очевидных даже ставшие уже привычными представления о характере металлургических процессов.

Однако возникающее противоречие было хорошо понятно еще А.А. Байкову, который писал о восстановлении марганца в 1926 году в своей работе «Восстановление и окисление металлов» [11]:

«Закись марганца не только не восстанавливается окисью углерода, но даже металлический марганец окисляется по уравнению



и для восстановления MnO необходимо действовать твердым углеродом выше 1105°C , тогда происходит реакция:



На основании только что изложенного истинный смысл этих фактических данных сводится к следующему: нейтральные смеси ($\text{CO} + \text{CO}_2$) по отношению к системе ($\text{Mn} + \text{MnO}$) отвечают таким незначительным концентрациям углекислого газа, что пересечение кривых, отвечающих равновесию систем ($\text{Mn} - \text{MnO} - \text{CO} - \text{CO}_2$ и $\text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2$), соответствуют температуре примерно 1105°C . Так как при таких температурах чистая окись углерода под влиянием самых незаметных обстоятельств (например, присутствия небольших количеств водяных паров) легко обогащается углекислым газом в большей степени, чем это нужно, то для того, чтобы поддерживать концентрацию CO_2 ниже пропорции, отвечающей составу нейтральной смеси, необходимо присутствие твердого углерода. Таким образом, обязательная, якобы, необходимость восстановления MnO твердым углеродом есть явление кажущееся, в действительности же оно производится газовой смесью с такими высокими концентрациями окиси углерода и при таких температурах, которые с наибольшей легкостью осуществляются в присутствии твердого углерода. Подобным же образом происходит восстановление и металлического хрома из его окиси Cr_2O_3 , которое тоже может быть осуществлено только при действии твердого углерода и выше 1185°C . И в этом случае сущность дела сводится к еще более высоким концентрациям окиси углерода по причинам, только что выясненным на восстановлении марганца. Правильность такого представления лучше всего подтверждается исследованиями В. Рона (1924), который показал, что при очень высоких температурах (1500°C) окись хрома легко восстанавливается до металлического хрома при действии хорошо высушенного водорода, и вполне понятно, что в подобных случаях (Mn , Cr) восстановление проще осуществлять при помощи водорода, а не окиси углерода, так как в случае водорода отпадают все те осложнения, которые имеют место при окиси углерода благодаря тому, что окись углерода есть тело сложное и может давать явления диссоциации с отщеплением углерода» [11, с. 309–310].

Столь обширная цитата является в данном случае совершенно необходимой, поскольку позволяет почувствовать всю глубину мысли академика А.А. Байкова, который четко указал на следующие обстоятельства:

- во-первых, что прямое восстановление необходимо осуществлять, смещая течение реакции сторону восстановления по принципу Ле-Шателье за счет удаления продукта реакции CO_2 с одновременной регенерацией восстановителя;

- во-вторых, что прямое восстановление оксидов марганца и хрома (MnO и Cr_2O_3) гораздо легче осуществляется по схеме с использованием регенерированного («высушенного») водорода, а не оксида углерода.

1.6. ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА

Практически все авторы, описывающие косвенное восстановление оксидов металлов газообразными восстановителями соглашаются с возможно

стью участия в этом процессе водорода, но при этом признают трудность его идентификации:

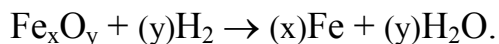
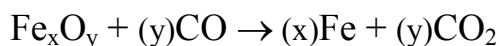
«Установить точное количественное участие водорода в процессе восстановления в доменных печах невозможно, так как водяные пары, получаемые как продукт восстановления окислов водородом в условиях доменного процесса, реагируя с окисью углерода и углеродом, снова могут переходить в водород. Участие водорода в восстановлении скрадывается обратным переходом водяного пара в водород» [257, с. 235].

Однако трудности, связанные с определением количества регенерированного водорода, никак не мешают металлургам использовать его восстановительную способность в процессах прямого получения железа. Такой путь был освоен сотрудниками компании «Мидрекс», определившими созданную ими технологию, как «Электротермический процесс прямого восстановления, основанный на угле». В описании технологии, в частности, говорится [371]:

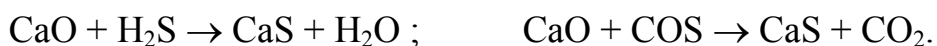
«Мидрекс» процесс прямого восстановления железа осуществляется в запатентованной шахтной печи. Шахтная печь является прямоугольной в разрезе и имеет три отдельные зоны: для подготовки, восстановления и охлаждения. Оксид железа, уголь и известняк подаются в верхнюю часть печи. По мере того, как загрузка движется вниз через зону подготовки, она нагревается посредством газа, движущегося вверх из нижней зоны. В этой же зоне уголь теряет летучие вещества, а известняк кальцинируется в известь. По мере того, как материал поступает в зону восстановления, его температура достигает 870 °С. При этой температуре быстро протекают реакции газификации, восстановления и десульфурации. Горячий газ, поднимающийся вверх через зону восстановления, содержит диоксид углерода и водяной пар, которые реагируют с углеродом угля, давая при этом оксид углерода и водород, как показано следующими реакциями газификации:



CO и H₂ в свою очередь быстро реагируют с оксидами железа, как показано следующими реакциями восстановления:

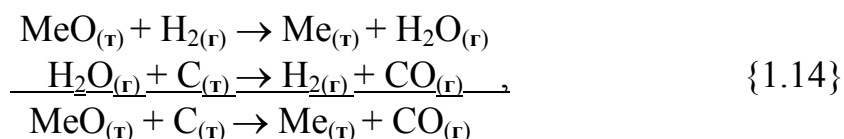


CO₂ и H₂O, образовавшиеся в результате реакций восстановления, снова реагируют с углеродом, образуя еще больше восстановителей. Этот цикл газификация – восстановление – газификация повторяется на всем протяжении восстановительной зоны. H₂S и COS, образовавшиеся в процессе газификации угля, реагируют с кальцинированной известью по следующим реакциям десульфурации:



Перенос серы из угля в кальцинированную известь осуществляется быстро и эффективно, посредством чего обеспечивается низкосернистый ПВЖ – продукт. Железо, полученное в электротермическом процессе прямого восстановления, сравнимо по качеству с железом, полученным в «Мидрекс» процессе, основанном на природном газе. Ключевыми преимуществами процесса являются однородно высокая степень металлизации (номинально 92%) и содержание углерода в пределах 1–1.5%, что является оптимальным для сталепроизводства в электродуговых печах. В сумме реакции в зоне восстановления являются эндотермическими. Энергия, требуемая для поддержания течения реакций, подается посредством прямого электрического нагрева шихты. Так как тепло для реакций газификации получается за счет прямого электрического нагрева и никакого воздуха в печь не вводится, выходящий попутный газ, сопоставимый с топливным, имеет низкое содержание серы и теплотворность около 2260 ккал/м³. Производство попутного теплотворного газа позволяет объединенному сталепроизводству на 80% снизить зависимость от других углеводородных топлив для внутризаводских нужд» [371].

Таким образом, процесс прямого восстановления оксидов металлов твердым углеродом вполне может быть описан суммой реакций:



из которых первая является основной и относится к химическим реакциям типа 3 класса III. Вторая реакция, неизбежно протекающая при высоких температурах, способствует регенерации водорода и выводу кислорода из зоны реакции в виде оксида углерода.

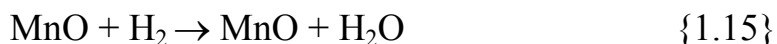
Действительно, в отсутствие углерода водород никак не может быть эффективным восстановителем оксидов таких металлов, как марганец и кремний, которые при высоких температурах сами являются активными восстановителями для образующейся воды. И только благодаря взаимодействию последней с углеродом осуществляется не только регенерация водорода, но и смещение хода реакции по принципу Ле-Шателье за счет постоянного удаления продукта реакции H₂O, поэтому восстановление водородом оксидов марганца и хрома оказывается возможным.

Естественно, что с позиций химической термодинамики в биреакционной схеме {1.14} каждая слагаемая реакция является возможной в условиях восстановления марганца или хрома, поскольку возможна суммарная реакция.

Но если возможно прямое восстановление по схеме {1.14}, то наличие в реакционной зоне оксида углерода как раз свидетельствует о ходе реакции {1.14}, а его количество в качестве побочного продукта дает истинное представление о масштабе регенерации водорода в этом процессе.

В этом случае экспериментальное подтверждение восстановления оксидов марганца и хрома с участием регенерированного водорода можно найти, например, в работе [65], согласно которой при высокотемпературном восстановлении твердым углеродом таких оксидов, как MnO и Cr_2O_3 в качестве газообразного продукта реакции всегда образуется только оксид углерода CO и никогда – диоксид углерода CO_2 .

По данным работы [257, с. 333] для реакции:



содержание водяного пара в равновесной химической смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ составляет (об.%): при температуре 1400°C – 0.15, а при 1500°C – 0.20

Если рассмотреть реакцию взаимодействия углерода с водяным паром:



то для нее изменение термодинамического потенциала рассчитывается по эмпирическому уравнению, например, из работы [341, с. 75]:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{T}} &= -135540 + 144.00 \text{ T Дж} \\ (\Delta G^\circ_{\text{T}} &= -32430 + 34.45 \text{ T кал}), \end{aligned} \quad \{1.17\}$$

которое для значения $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$ дает температуру химического равновесия реакции {1.16}, равную 941 К.

Однако любые термодинамические расчеты температуры восстановления марганца водородом по реакции $\text{MnO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$ путем суммирования ее с реакцией $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (как это делают авторы [45, 77] для оксида углерода) позволяют только рассчитать константу равновесия и, соответственно, температуру химического равновесия суммарной реакции $\text{MnO} + \text{C} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}$, при этом температура восстановления монооксида марганца по реакции $\text{MnO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$, естественно, совпадает с температурой равновесия реакции $\text{MnO} + \text{C} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}$.

Для того, чтобы определить какой из газообразных восстановителей – оксид углерода или водород – активнее участвует в процессе «прямого» восстановления следует рассмотреть особенности этого процесса, не находящие объяснения в рамках принятой концепции. В приведенной выше цитате из работы [52] сказано, что объяснение прямого восстановления через участие в процессе оксида углерода встречает затруднения для восстановления оксидов при низких температурах, так как реакция $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ при температурах ниже $700\text{--}800^\circ\text{C}$ протекает очень медленно.

Примеры подобных низкотемпературных реакций восстановления оксидов металлов твердым углеродом приведены в работе [201]:

«Как известно, Fe_2O_3 , Ag_2O и CuO быстро восстанавливаются твердым углеродом при таких температурах, когда скорость взаимодействия CO_2 с C принято считать очень малой. Например А.А. Байков и А.С. Тумарев установили, что восстановление Ag_2O копотью светильного газа бурно развивается уже при 180°C . Восстановление CuO начинается приблизительно с 300°C . Г. Мейер наблюдал восстановление Fe_2O_3 древесным углем при 390°C . Аналогичные результаты получил А.Л. Цефт для окислов Pb , Cu , Ni , Bi , Sb и Cd (температуры начала восстановления углем от 200 до 650°C). Изолированно взятая реакция $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, как показывают многочисленные наблюдения, при таких температурах не протекает. Скорость ее становится соизмеримой с наблюдаемыми скоростями для $\text{MeO} + \text{C}$ лишь около 800°C . Аналогичные результаты были получены и в других работах.

Допустить, что при этих условиях восстановление окислов происходит через предварительную диссоциацию нельзя. Как показали А.Б. Авербух и Г.И. Чуфаров, измеримая скорость диссоциации чистой Ag_2O наблюдается лишь с 300°C . Такое же противоречие возникает при сопоставлении скорости диссоциации CuO , измеренной Е.П. Татиевской и Г.И. Чуфаровым, и приведенных выше данных о восстановлении CuO углем.

Таким образом, остается принять, что в процессе прямого восстановления Fe_2O_3 , Ag_2O и CuO возникают какие-то обстоятельства, необычно сильно ускоряющие взаимодействие CO_2 с углем» [201, с. 644].

Однако факты подобного низкотемпературного восстановления объясняются очень просто, если вспомнить, что все углеродистые материалы содержат водород, который выделяется при их нагревании, например, копоть светильного газа содержит не менее 1 мас.% водорода. Естественно предположить, что именно водород является восстановителем оксидов металлов в области температур примерно до 300°C . Побочным продуктом реакции в данном случае является вода, поскольку скорость регенерации водорода с образованием CO в результате взаимодействия H_2O с твердым углеродом при этих температурах весьма мала.

При температурах несколько выше 300°C регенерация водорода с образованием CO , который в этих условиях также проявляет восстановительные свойства и переходит в CO_2 , получает несколько большее развитие, и реакции восстановления оксидов металлов протекают полнее.

Подобное толкование механизма процесса восстановления оксидов металлов твердым углеродом при низких температурах может быть подтверждено, например, экспериментальными данными по исследованию восстановления UO_3 древесным и сахарным углем в интервале температур 350 – 400 и 430 – 440°C [52]. Эти данные в сочетании с особенностями выделения водорода при нагревании углеродистого восстановителя выглядят следующим образом:

1. «...при температурах выше 400°C реакция протекала настолько бурно, что происходил выброс смеси реагентов из тигля».

При нагревании древесного угля выделяется значительное количество водорода, поэтому восстановление протекает по всему объему оксида.

2. «...при всех температурах восстановление начинается с максимальной скоростью. По мере развития процесса скорость восстановления уменьшается».

Скорость восстановления уменьшается по мере уменьшения количества выделяемого водорода.

3. «Хотя восстановление сахарным углем проводилось при более высоких температурах, чем древесным углем, однако ни при одной температуре степень восстановления не достигала 11.1%, т.е. при всех температурах не было достигнуто полного перехода UO_3 в U_3O_8 ».

Поскольку на восстановление стехиометрически рассчитывалось количество углерода, а не водорода, полного восстановления не происходило из-за прекращения выделения водорода.

4. «Температура начала восстановления сахарным углем (430–440) примерно на 100 °С выше температуры начала восстановления древесным углем (320–350)».

Выделение водорода из различных углеродистых веществ начинается при различных температурах.

Известно, что восстановление оксидов металлов водородом начинается при более низких температурах и протекает с большей скоростью, чем их восстановление оксидом углерода [201, с. 627]. Но и регенерация водорода в результате взаимодействия воды с углеродом также начинается при более низких температурах и протекает с большей скоростью, чем регенерация оксида углерода в результате взаимодействия диоксида углерода с углеродом. Это хорошо иллюстрируется приближенными значениями температур начала и относительных скоростей реакций газов с углеродом, приведенными в табл. 6 по данным, взятым из работы [74, с. 50].

Таблица 6

Относительная скорость реакции углерода с различными газами при 800 °С и 0.1 ат

Реакция	Т начала реакции, °С	Скорость реакции
$\text{C} + \text{O}_2$	300	$1 \cdot 10^5$
$\text{C} + \text{H}_2\text{O}$	600	3
$\text{C} + \text{CO}_2$	800	1
$\text{C} + \text{H}_2$	700	$3 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, есть все основания полагать, что что прямое восстановление оксидов металлов осуществляется не по биреакционной схеме {1.9} с участием оксида углерода, а по биреакционной схеме {1.14} с участием водорода в качестве агента, транспортирующего кислород.

Это означает, что любой восстановительный процесс с участием твердого углерода по существу представляет собой химическую транспортную реакцию, в которой роль транспортирующего агента выполняет водород. Роль уг

лерода, определенная академиком А.А. Байковым, заключается не только в том, чтобы осуществить регенерацию водорода, но и в том, чтобы сместить ход реакции в сторону восстановления по принципу Ле-Шателье за счет удаления продукта реакции – воды.

Вот как характеризуется значение химических транспортных реакций для «твёрдофазных» процессов в работе [362], посвященной транспорту твёрдого вещества через газовую фазу:

«1. Реакции между твёрдыми исходными веществами могут быть ускорены благодаря тому, что твёрдые вещества связываются друг с другом за счет транспортной реакции. Можно предположить, что этот принцип будет перенесен на многочисленные реакции между твёрдыми веществами.

2. В присутствии транспортирующей газовой фазы взаимодействие твёрдых веществ можно производить при значительно более низких температурах.

3. Транспортирующие добавки количественно очень малы по сравнению с количествами взаимодействующих твёрдых веществ.

4. Твёрдые вещества могут вступать в реакцию друг с другом и при пространственном их разделении. В связи с этим, в отличие от обычных твёрдофазных реакций не обязательно использовать исходные вещества в стехиометрических количествах. Конечный продукт независимо от соотношения исходных веществ будет обладать стехиометрическим составом.

5. Можно варьировать условия работы таким образом, чтобы исходные вещества применялись в виде порошков и чтобы избыточная составная часть после взаимодействия удалялась транспортом.

6. Все вышеизложенное имеет значение уже тогда, когда только одно из исходных веществ может транспортироваться. Наряду с этим имеется возможность транспортировать оба исходных вещества, а также конечный продукт» [362, с. 155].

Можно допустить, что в биреакционной схеме {1.14} проявляется повышенная химическая активность водорода в момент его выделения из углеродистого восстановителя или регенерации из воды. Химическая активность водорода при его выделении настолько высока, что позволяет осуществлять восстановление при более низких температурах и при более высоких скоростях. Реализуемая по биреакционной схеме {1.14} многократность использования активного водорода, очевидно, не доступна при восстановлении одним только водородом и лишь отчасти реализуется при использовании в качестве восстановителя только твёрдого углерода, поскольку в последнем в небольших количествах всегда содержится водород.

Однако интерпретация прямого восстановления оксидов металлов не по общепринятой биреакционной схеме {1.9} с участием оксида углерода, а по биреакционной схеме {1.14} с участием водорода требует экспериментального подтверждения или, согласно авторам работы [65], «должного опытного обоснования».

Эксперименты, позволяющие определить участие того или иного газообразного восстановителя в прямом восстановлении оксидов металлов, проводились, исходя из следующих предпосылок.

1. Для начала любого восстановительного процесса по биреакционной схеме {1.14} водород имеется как в самом углеродистом материале, так и в виде влаги в исходных шихтовых материалах.

2. При восстановлении оксидов металлов водородом в открытых печах степень его использования далека от 100%, поскольку водород, выделяющийся из углеродистого восстановителя, регенерируемый из паров воды, а также целенаправленно подаваемый в реакционную зону, из открытых печей всегда частично улетучивается.

Это означает, что для повышения степени использования водорода в качестве восстановителя по биреакционной схеме {1.14} следует осуществлять прямое восстановление в куполообразном нагревательном устройстве с герметичным сводом, препятствующем улетучиванию водорода вверх. Действительно, при нагревании углеродистого восстановителя в куполообразном устройстве, выделяющийся из восстановителя водород, как наиболее легкий газ, вытесняет более тяжелые газы вниз, а сам удерживается «под куполом», полнее реализуя свою восстановительную способность.

1.7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ КОНЦЕПЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Для обоснования возможности восстановления оксидов металлов по реакционной схеме {1.14} были проведены лабораторные эксперименты, описание которых было опубликовано ранее в работах [95, 99, 126, 147, 171].

Простым, но весьма наглядным типом куполообразного нагревательного устройства с герметичным сводом, обеспечивающим выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, является глазурированный фарфоровый стакан, перевернутый вверх дном и помещенный в муфельную печь, поэтому первые эксперименты проводились в таких газонепроницаемых стаканах емкостью 400–600 мл.

В два одинаковых по объему стакана загружались оксид железа Fe_2O_3 и твердый углерод (нефтяной кокс). Первый стакан загружался на две трети нефтяным коксом крупностью –5 мм и на оставшуюся треть порошком лабораторного оксида железа марки «ЧДА». Второй стакан, наоборот, сначала загружался на одну треть порошком оксида железа, а затем на две трети нефтяным коксом. После загрузки второй стакан накрывался листом асбеста и переворачивался вверх дном, так что в обоих стаканах оксид железа оказывался сверху восстановителя, но во втором случае оказывался «под куполом», препятствующим удалению газообразных продуктов реакции вверх, однако позволяющим им выходить снизу реакционной зоны. Затем оба стакана помещались в муфельную печь, нагревались со скоростью 300 °С/ч до температуры 1100 °С и выдерживались при этой температуре 2 часа. После охлаждения стаканов и выгрузки шихты выяснилось, что результаты восстановления оксида железа в этих стаканах оказались совершенно различными:

- в первом стакане оксид железа слегка спекся, но не претерпел видимых изменений, то есть никакого химического взаимодействия между ним и нефтяным коксом не произошло.

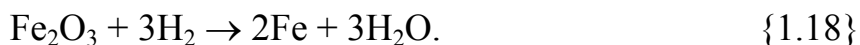
- во втором стакане оксид железа полностью восстановился до металла, при этом восстановленное железо ($\text{Fe}_{\text{общ}} = 99.92\%$) образовалось в виде компакт-слитка и имело на срезе зеркальный блеск, сохранявшийся много лет, то есть оказалось неподвластно коррозии.

- внутренняя поверхность второго стакана, находившегося во время эксперимента вверх дном, оказалась покрыта налетом черного цвета, что позволяет идентифицировать в реакционной зоне водород, так как именно водород при контакте с фарфором вызывает его почернение за счет частичного восстановления оксидов глазури (рис. 3).

Поскольку разница была только в позиции газонепроницаемых стаканов, то отличие условий восстановления во втором стакане заключалось в расположении выхода газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, при этом водород, как самый легкий газ, удерживался «под куполом».

При повышении температуры водород выделяется из нефтяного кокса, а также образуется из влаги шихты и углерода по реакции {1.16}.

Образовавшийся водород взаимодействует с оксидом железа по суммарной реакции:



Пары воды опять взаимодействуют с углеродом, регенерируя водород, который вновь транспортирует кислород от оксида железа к углероду, при этом образующийся оксид углерода вытесняется вниз. Твердофазное восстановление, таким образом, протекает по биреакционной схеме {1.14}, а удержание водорода в реакционной зоне обеспечивает полное восстановление оксида – водород участвует в процессе, пока не заберет у оксида железа весь кислород.



Рис.3 Внутренняя поверхность фарфорового стакана, почерневшая от контакта с водородом.

Известно, что при восстановлении оксида железа в токе водорода, как и в процессе прямого восстановления железа, степень металлизации никогда не достигает 100%. Но если пространственно разделенные твердые исходные вещества связываются между собой при помощи газообразного транспортирующего агента – водорода – в куполообразном нагревательном устройстве, то реакция идет до полного восстановления оксида.

В описываемых экспериментах оксид углерода и водород, образовавшиеся по реакции {1.16}, находились в отсутствии какого-либо принудительного газообмена, и не смешивались при их образовании. Водород, как более легкий газ, стремился вверх, вытесняя естественным путем оксид углерода, но

нельзя говорить о четкой границе между этими газами, какая имеет место между слоями несмешивающихся жидкостей. О том, что разделение газов по плотности имеет характер тенденции, свидетельствует размытость границы налета черного цвета на внутренней поверхности фарфорового стакана

Отсюда следует, что в процессе прямого восстановления имеется возможность удержания водорода в реакционной зоне печи и длительного его использования в качестве транспортирующего агента. Эта возможность реализуется в куполообразном нагревательном устройстве с герметичным сводом, благодаря расположению вывода реакционного газа ниже реакционной зоны печи и благодаря способности водорода, как самого легкого газа ($\gamma_{H_2} = 0.09$ г/л), заполнять предоставленный ему объем и вытеснять из этого объема все другие, более тяжелые газы, и прежде всего оксид углерода ($\gamma_{CO} = 1.25$ г/л). Такое устройство позволяет удерживать под сводом и использовать для интенсификации прямого восстановления сравнительно небольшие количества водорода.

За счет чего это становится возможным?

Из курса физики известно о выравнивании концентрации двух смешанных газов за счет диффузии. Как наиболее типичный пример, иллюстрирующий диффузию в газах, обычно рассматривается опыт с образованием и последующим взрывом гремучего газа из-за диффузии водорода в кислород сверху вниз и кислорода в водород снизу вверх в герметичном реакционном объеме. Наглядный результат этого опыта – взрыв гремучего газа – позволяет сделать вывод, что в результате взаимной диффузии газов их концентрация становится одинаковой во всем реакционном объеме.

Однако нижний предел концентрации кислорода для взрываемости смеси составляет 5%, то есть в верхней части герметичного реакционного объема может находиться 90% водорода и 10% кислорода, а взрыв, тем не менее, произойдет. Следовательно, говорить об одинаковой концентрации водорода и кислорода во всем объеме на основании проведенного опыта никак нельзя.

Известно также, что в однофазной системе при постоянной температуре и отсутствии внешних сил диффузия выравнивает концентрацию каждого компонента фазы по объему всей системы. Если температура не постоянна или на систему действуют внешние силы, то в результате диффузии устанавливается пространственно неоднородное равновесное распределение концентраций каждого из компонентов. Очевидно, что в реальных условиях на газы действуют две внешние силы, как-то: земное тяготение и принудительный газообмен.

Именно внешние силы отвечают за то, что тропосфера представляет собой однородную смесь азота, кислорода и углекислого газа. Эта однородность обусловлена перемешиванием газов за счет принудительного газообмена, поэтому нельзя утверждать, что при отсутствии диффузии произошло бы расслоение тропосферы под действием силы тяжести, и внизу оказался бы наиболее тяжелый углекислый газ, над ним кислород и еще выше – азот.

В других случаях на первом месте оказывается влияние земного тяготения и ни диффузия, ни принудительный газообмен не могут «заставить» водород, как самый легкий газ, находиться в нижнем слое тропосферы. Хорошо известно, что без принудительного газообмена газы с различной плотностью не смешиваются за счет одной диффузии. Так аргон ($\gamma_{\text{Ar}} = 1.78 \text{ г/л}$), вытекая из баллона, заполняет углубления и прямки; существуют пещеры, где люди могут дышать, а собаки нет, так как углекислый газ ($\gamma_{\text{CO}_2} = 1.96 \text{ г/л}$) стелется по полу. В качестве боевого отравляющего вещества никогда не применялся высокотоксичный оксид углерода, который легче воздуха ($\gamma_{\text{CO}} = 1.25 \text{ г/л}$), а применялся менее токсичный, но более тяжелый хлор ($\gamma_{\text{Cl}} = 3.17 \text{ г/л}$). [66].

Таким образом, без принудительного газообмена при воздействии одной только силы тяжести ни аргон, ни углекислый газ, ни хлор не будут смешиваться с воздухом в равных пропорциях за счет диффузии. Вопрос о самопроизвольном смешении различных газов с образованием газовых смесей за счет диффузии в реальных условиях оказывается не таким простым, как это представляется на первый взгляд.

Поведение смеси различных газов в поле земного тяготения без принудительного газообмена в литературе обычно не обсуждается, хотя можно представить, что в вертикальном реакторе, заполненном смесью водорода ($\gamma_{\text{H}_2} = 0.09 \text{ г/л}$) и ксенона ($\gamma_{\text{Xe}} = 5.8 \text{ г/л}$), по прошествии времени концентрация этих газов вверху и внизу реактора не будет одинаковой (ксенон тяжелее водорода в 65 раз – разница совершенно немыслимая для жидкостей и твердых тел!) и никакая диффузия концентрацию этих газов не выровняет.

В то же время химики-технологи, например, хорошо знают, что водород может диффундировать снизу вверх даже сквозь движущийся сверху вниз поток оксида углерода. Поэтому все рассуждения о том, что «газы при обычных температурах и давлениях смешиваются во всех отношениях и самопроизвольно не разделяются в соответствии с их удельным весом», являются, по крайней мере, не совсем корректными.

Именно подобное поведение – разделение в соответствии с удельным весом – газов, образующихся непосредственно в реакционной зоне, определяет восстановление оксидов металлов углеродом в куполообразном нагревательном устройстве с герметичным сводом, то есть, имеющем выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны.

В общем случае, если в реакторе, имеющем выход газообразных продуктов снизу, в каком-то процессе образуются газы с различной плотностью, то без принудительного газообмена эти газы не будут смешиваться – более легкий газ будет стремиться вверх, вытесняя более тяжелый газ из реакционной зоны вниз и регулируя течение реакции естественным путем, поэтому принцип вытеснения из под герметичного свода легким газом более тяжелых газов вниз может быть реализован не только в металлургии.

Пояснить сказанное можно на примере технологического процесса, весьма далекого от восстановительной металлургии и относящегося к индустрии строительных материалов. При производстве силикатного кирпича и бетонных изделий осуществляется их пропарка в специальных автоклавах при температуре 174 °С и давлении 0.8 МПа [221, с. 259]. Вряд ли специалисты в области строительных материалов станут утверждать, что для формирования структуры силикатного кирпича необходимо давление 0.8 МПа. По существующей технологии имеется необходимость нагрева изделий в герметичном объеме в атмосфере водяного пара при определенной температуре (174 °С), при этом, согласно уравнению газового состояния, неизбежно возрастает и давление, но параметром процесса никак не является.

В процессе изотермической пропарки в автоклаве отформованных известково-силикатных изделий происходит их химическое твердение за счет приобретения кремнеземом при указанных параметрах химической активности и его взаимодействия с известью с образованием гидросиликата кальция – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Серийный автоклав АП-16 для пропарки силикатного кирпича и бетона включает проходной цилиндрический корпус с герметично закрывающимися с торцов сферическими крышками, траверсы с передаточными тележками для загрузки-выгрузки вагонеток, лебедки, установленные на противоположных концах корпуса, рельсы с подземными мостиками, смонтированные на днище корпуса, паропровод, предохранительный клапан, штуцер с краном для выпуска отработанного пара в другой автоклав или атмосферу.

Главным недостатком такого устройства является невозможность экономически целесообразного увеличения скорости твердения смеси путем повышения температуры, поскольку это связано с повышением давления пара в автоклаве, и, следовательно, с увеличением материальных затрат на обеспечение его прочности. Если добавить, что и стандартные условия использования автоклава для пропарки силикатного кирпича и бетона требуют соблюдения повышенных мер безопасности из-за наличия перегретого пара при высоком давлении и опасности аварийного разрушения устройства, становится ясно, что проблема термообработки строительных материалов во влажной атмосфере при нормальном давлении является весьма актуальной.

Повысить температуру пропарки кирпича и бетона можно без увеличения давления, если по аналогии с восстановлением оксидов осуществлять процесс в куполообразном нагревательном устройстве, имеющем нижний выход газообразных продуктов и естественным путем удерживающем пары воды ($\gamma\text{H}_2\text{O} = 0.715 \text{ г/л}$), которые вытесняют вниз более тяжелые газы – компоненты воздуха. Для высокотемпературной обработки известково-силикатных изделий в атмосфере водяного газа при нормальном давлении было разработано нагревательное устройство, внутри которого закреплены на токоподводящих шинах электронагреватели, а в нижней части смонтирован водяной затвор. Такая конструкция устройства позволяет проводить изотерми

ческую выдержку изделий в среде водяного газа при атмосферном давлении и температуре, необходимой для интенсивного протекания процесса твердения. В процессе нагрева и последующей выдержки сырьевой смеси при температуре парогазовой среды 300–400 °С оксиды растворяются тем больше, чем выше температура выдержки, и приобретая вяжущие свойства, ускоряют схватывание и твердение смеси, повышая ее прочность [104].

Использование подобного устройства при получении изделий из известково-песчаной сырьевой смеси позволяет по сравнению с существующим автоклавом интенсифицировать процесс схватывания и твердения изделий и осуществлять его в среде водяного газа при атмосферном давлении. Это способствует упрощению конструкции устройства, устраняет затраты на пароводяное хозяйство, снижает энергозатраты и, тем самым, повышает эффективность и безопасность производства. Таким образом, в печах со свободным выводом реакционных газов ниже реакционной зоны, можно осуществлять спекание в парах воды любых оксидных керамических изделий, при этом исчезает необходимость в высоких давлениях, используемых для пропарки силикатного кирпича и бетона.

Дальнейшие эксперименты по восстановлению оксидов в условиях, аналогичных описанным для оксида железа, то есть ниже температуры плавления восстанавливаемого металла, позволили восстановить оксиды меди, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, а также смесей легковосстановимых и трудновосстановимых оксидов – руд и рудных концентратов.

При 1150 °С из лабораторного оксида никеля Ni_2O_3 был получен компактный слиток никеля, а из лабораторного оксида кобальта CoO – плотный слиток кобальта. При стопроцентной металлзации чистота полученных металлов определялась чистотой исходного оксида. Механизм образования восстановленных металлов – железа, никеля и кобальта в виде плотных спеков-слитков при столь низких температурах оказался совершенно неясен. Если образование железа в виде плотного слитка еще можно объяснить наличием в системе Fe–C эвтектики с температурой плавления 1127 °С, то для никеля, полученного в виде слитка при 1100 °С, наиболее легкоплавкая эвтектика в системе Ni–C имеет температуру плавления 1314 °С.

Спекание восстановленных металлических порошков происходит скорее всего посредством переноса частиц металла в виде летучих нестойких гидридов состава Me_xH_y , но и механизм твердофазного спекания порошков и роль водорода в этом процессе в настоящей работе не обсуждается.

Очередной эксперимент должен был показать, влияет ли на степень металлзации исходного оксида реакционная способность восстановителя, поэтому вместо нефтяного кокса был выбран наиболее инертный углеродистый восстановитель – графит. При подготовке эксперимента два одинаковых графитовых тигля заполнялись на одну треть порошком лабораторного оксида железа Fe_2O_3 , а еще на две трети – асбестом. После загрузки тигли переворачивались вверх дном, но один из них накрывался фарфоровым стаканом, так

что оксид железа в тигле оказывался «под куполом», препятствующим удалению газообразных продуктов реакции вверх, но позволяющим им выходить снизу. Затем оба тигля помещались в муфельную печь, нагревались до температуры 1100 °С и выдерживались два часа.

После охлаждения печи и выгрузки тиглей оказалось, что результаты восстановления оксида железа в разных тиглях не совпадают:

- в первом тигле оксид железа слегка спекся, но не претерпел видимых изменений, то есть не восстановился.

- во втором тигле оксид железа полностью восстановился до металла, имевшего вид блестящего компакт-слитка (рис. 4).



Рис.4 Компакт-слиток и корольки железа на внутренней поверхности графитового тигля.

При химическом анализе полученного слитка железа выяснилось, что это железо при стопроцентной металлизации не содержит никаких следов углерода. Кроме того, восстановление порошка оксида в твердой фазе, как и в эксперименте с нефтяным коксом, сопровождалось спеканием восстановленных частиц железа, но в данном случае имел место еще и газофазный транспорт полученного железа, которое в виде корольков (глобул) распределилось на внутренней поверхности тигля (рис. 4). И, наконец, оказалось, что при восстановлении оксида железа в куполообразном нагревательном устройстве и скорость восстановления, и степень металлизации исходного оксида никак

не зависят от реакционной способности восстановителя – эти показатели совершенно одинаковы и для нефтяного кокса, и для графита.

Подобные результаты невозможно объяснить участием оксида углерода в прямом восстановлении оксида железа по биреакционной схеме {1.9}, но эти результаты хорошо объясняются участием водорода по схеме {1.14}.

Опыты по прямому восстановлению чистого оксида вольфрама WO_3 нефтяным коксом привели к весьма интересным результатам по качественной характеристике получаемого продукта и дали дополнительную аргументацию для объяснения механизма процесса восстановления. Эксперимент проводился в интервале температур 900–1150 °С в интервале времени от 0.5 до 1.5 час. Этого было недостаточно для восстановления WO_3 до вольфрама или его карбида WC . Восстановление происходило лишь до W_4O_{11} и WO_2 , полнота восстановления зависела от времени, а также изменялось соотношение между образующимися оксидами. Это изменение легко наблюдалось, так как W_4O_{11} имеет фиолетовый цвет, а WO_2 коричневый. Образовавшийся в одном из опытов в вышеуказанных условиях спекшийся продукт на две трети своей высоты был коричневым и на одну треть – фиолетовым. Поразительно то, что верхний слой продукта – коричневый – имел более высокую степень восстановления, чем нижний – фиолетовый, несмотря на то, что последний находился в непосредственном контакте с твердым углеродистым восстановителем – нефтяным коксом. Это явление можно объяснить только тем, что принимающий непосредственное участие в процессе прямого восстановления водород имел более высокую концентрацию в верхней части перевернутого стакана – «под куполом».

Как уже отмечалось выше, в металлургической литературе основные отличительные признаки прямого восстановления характеризуются следующим образом:

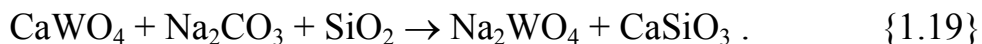
«Обычно принимают (в согласии с экспериментальными данными), что косвенное восстановление соответствует умеренным температурам (до 900–1000 °С), а прямое – высоким» [45, с. 153].

Однако при экспериментах в куполообразных устройствах оксиды металлов успешно восстанавливаются твердым углеродом и при умеренных температурах – несколько выше 1000 °С. Поэтому для превращения «прямого» восстановления в «косвенное» твердый углерод и восстанавливаемый оксид следует нагревать в реакционной зоне куполообразного нагревательного устройства, имеющего выход газообразных продуктов реакции ниже реакционной зоны. При этом водород, образующийся непосредственно в зоне реакции, обладает высокой химической активностью, что позволяет не только восстанавливать, но и транспортировать полученный металл.

Тот факт, что восстановление оксидов в описанных условиях практически всегда сопровождается газофазным массопереносом восстановленного металла (или оксида низшей степени окисления), позволяет сделать вывод о

возможности сегрегации восстановленных продуктов от таких невосстанавливаемых (нерудных) оксидов, как Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO .

В самом деле, для вскрытия, например шеелитового концентрата применяется сложный многоступенчатый процесс, в основе которого лежит реакция спекания шеелита с содой и кварцевым песком:



«Для процесса спекания требуется избыток соды 50–100% от теоретического расхода по основной реакции. Для спекания предварительно требуется смешать (зашихтовать) концентрат, соду и кварцевый песок. Смешение может производиться в шаровых мельницах или шнековых смесителях.

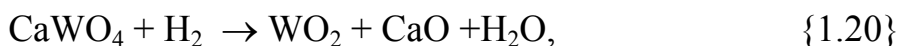
Спекание производится в отражательных печах прерывного действия или трубчатых вращающихся печах непрерывного действия. Выбор печей производится в зависимости от масштабов производства. Продолжительность спекания 2–3 часа.

После спекания производится многократное выщелачивание водой и обратными растворами. При выщелачивании все водорастворимые вещества переходят в раствор. ... Таким образом вместе с вольфрамом в раствор переходит ряд примесей (S, As, P, часть SiO_2 и др.)» [214, с. 32–33].

Следует отметить, что шеелит представляет собой сложный оксид состава $\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$, удельный вес шеелита $5.8\text{--}6.2 \text{ г/см}^3$. В то же время, удельный вес оксида вольфрама WO_3 составляет 7.23 г/см^3 , а диоксида вольфрама WO_2 – 12.1 г/см^3 . Если высокотемпературный процесс спекания шеелита заменить высокотемпературным процессом прямого восстановления, то сегрегированный оксид вольфрама WO_2 , даже частично окисленный опять до WO_3 , можно будет легко извлечь из полученного продукта с помощью известных гравитационных и флотационных технологий.

В связи с этим были проведены эксперименты по пирометаллургическому разделению оксидов вольфрама и кальция, химически связанных в шеелите. Опыты по прямому восстановлению шеелитового концентрата нефтяным коксом осуществлялись при температуре $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ в интервале времени 1–2 час. Этого также было недостаточно для восстановления оксида вольфрама до металла, но образовавшийся в вышеуказанных условиях спекшийся продукт состоял из двух частей, причем нижняя часть представляла собой спек нерудных оксидов, а верхняя часть была полностью представлена коричнево-бурым диоксидом вольфрама (рис. 5).

Отсюда следует, что при «прямом» восстановлении шеелитового концентрата твердым углеродом (нефтяным коксом), шеелит восстанавливается по реакции:



то есть имеет место избирательное восстановление сложного оксида.



Рис. 5 Сегрегация диоксида вольфрама от нерудной фазы при восстановлении шеелитового концентрата.

Не менее удивительные результаты были получены при прямом восстановлении нефтяным коксом огарка окислительного обжига молибденитового концентрата.

Существующая технология переработки такого огарка, обычно содержащего (мас.%): MoO_3 – 84–89; Fe_2O_3 – 3–4; CuO – 0.5–2; SiO_2 – 7–11; S – 0.05, сводится к многократному выщелачиванию огарка раствором (7–10%) аммиака на холоду в герметичных реакторах типа барабанной мельницы или обычного вертикального цилиндра с коническим дном и мешалкой.

Оксид молибдена MoO_3 переходит в раствор в виде парамолибдата аммония по реакции:



затем раствор очищается и выпаривается, а полученный парамолибдат аммония прокаливается при температуре 250–300 °С до выделения чистого оксида молибдена MoO_3 [214].

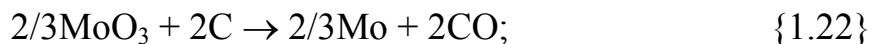
Поскольку оксид молибдена MoO_3 плавится при температуре 795 °С, в проводимых экспериментах шихта нагревалась до температуры 800 °С, или, говоря точнее, загрузка фарфорового стакана при нагреве 450–800 °С находилась в течение 1.5 час. В результате опыта содержимое стакана разделилось на два слоя (рис. 6): нижний – спек нерудных оксидов и верхний – фиолетово-коричневый диоксид молибдена MoO_2 . Содержание молибдена в верхнем слое составило 79.12 мас.% (даже выше, чем в чистом MoO_2 – 75 мас.%), а в шламе – 3.02 мас.%.

Вопрос о прямом восстановлении оксида молибдена MoO_3 следует рассмотреть несколько подробнее. В работах [62, 197] приводятся данные о восстановлении MoO_3 твердым углеродом. В работе [197], в частности, отмечается следующее:

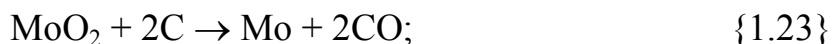


Рис.6 Сегрегация диоксида молибдена от нерудной фазы при восстановлении молибденового огарка.

«Молибден имеет сравнительно небольшое химическое сродство к кислороду. В связи с этим его оксиды могут быть восстановлены углеродом при небольших энергетических затратах по реакциям:



$$\Delta G^\circ_T = 209210 - 309.97 T \text{ Дж/моль}$$



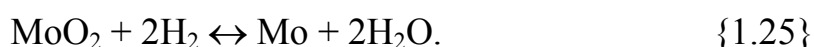
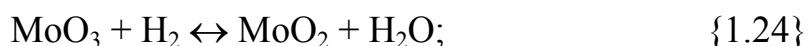
$$\Delta G^\circ_T = 335236 - 355.17 T \text{ Дж/моль}$$

Начало реакции ($\Delta G^\circ_T = 0$) наблюдается для первой реакции при 674 К и для второй – при 943 К. Однако в реальных условиях восстановление оксидов молибдена углеродом сопровождается образованием карбидов Mo_2C и MoC_{1-x}

Реакция восстановления MoO_2 углеродом с образованием карбида термодинамически более предпочтительна ($\Delta G^\circ_T = 0$ при 865 К). Следовательно, углеродтермическое восстановление оксидов молибдена приведет к получению углеродистого ферромolibдена. В связи с ограничением содержания углерода в товарных марках ферромolibдена (не более 0.05–0.5%) его получают силикотермическим методом» [197, с. 420–421].

В работах [207, 268] приводятся данные о восстановлении MoO_3 водородом. В работе [268], в частности, отмечается следующее:

«При восстановлении триоксида молибдена водородом отчетливо выявляются только две стадии восстановления:



Реакция {1.24} – экзотермическая ($\Delta H_{298} = -84$ кДж/моль), реакция {1.25} – эндотермическая ($\Delta H_{298} = +105.1$ кДж/моль). ...

В соответствии с высокими значениями Кр первую стадию восстановления проводят при низких температурах (450–550 °С). Вторую стадию вследствие низких значений Кр ведут при высоких температурах (900–1100 °С) остроосушенным водородом» [268, с. 69–70].

Восстановление оксида молибдена MoO_3 водородом в производственной практике ведут в две или три стадии. Для снижения содержания кислорода иногда проводят дополнительное третье восстановление при 1000–1100 °С, при этом третью стадию восстановления вследствие высокой температуры процесса проводят в трубчатых печах с герметичным кожухом, заполненным водородом.

Но как уже было сказано выше, восстановительная способность водорода повышается в присутствии твердого углерода. Этот факт еще раз убедительно подтверждается экспериментами, проведенными авторами работ [81–84] по комбинированному восстановлению триоксида молибдена. Вот как эти эксперименты описываются в работе [81]:

«В настоящей работе исследовано восстановление молибденового концентрата газовое и комбинированное, при котором возможно использование сравнительно дешевого восстановительного газа. Этот процесс также характеризуется значительно более высокими скоростями, чем раздельное восстановление окислов твердым углеродом и газообразным реагентом.

Изучение кинетики взаимодействия технической трехокси молибдена с газообразными восстановителями и твердым углеродом проводили в лабораторных условиях на установке, позволяющей моделировать процесс восстановления в шахтной печи в противотоке брикетированной шихты и конвертированного природного газа.

В работе были созданы условия, предотвращающие улет кислородных соединений молибдена в виде возгонов, особенно из высшего окисла. Постепенное повышение температуры при перемещении реакционной трубы обеспечивало постадийное восстановление трехокси молибдена до двуокси, затем до молибдена; металлизированный продукт охлаждали вне печи в токе аргона.

Для определения скорости восстановления молибденового концентрата при использовании одного газа-восстановителя и газа в присутствии твердого углерода (древесного угля) использовали шихту состава А и Б, %:

	А	Б
Концентрат молибденовый	75.4	64.53
Порошок железный	20.2	20.2
Древесный уголь	—	10.87
Увлажнитель (вода)	4.4	4.4

Для приготовления шихты применяли молибденовый концентрат, содержащий 57.1% Мо; 27.2% О; 2.60% Fe...

Определение кислорода в концентрате и продуктах реакции проводили по потере массы при прокаливании в токе водорода. Степень восстановления η вычисляли по формуле

$$\eta = (O_n - O_k) \times 100 / O_n, \quad \{1.26\}$$

где O_n и O_k – содержание кислорода в начале и в конце опыта.

Результаты исследований различных способов восстановления молибденового концентрата приведены на рис. 7.

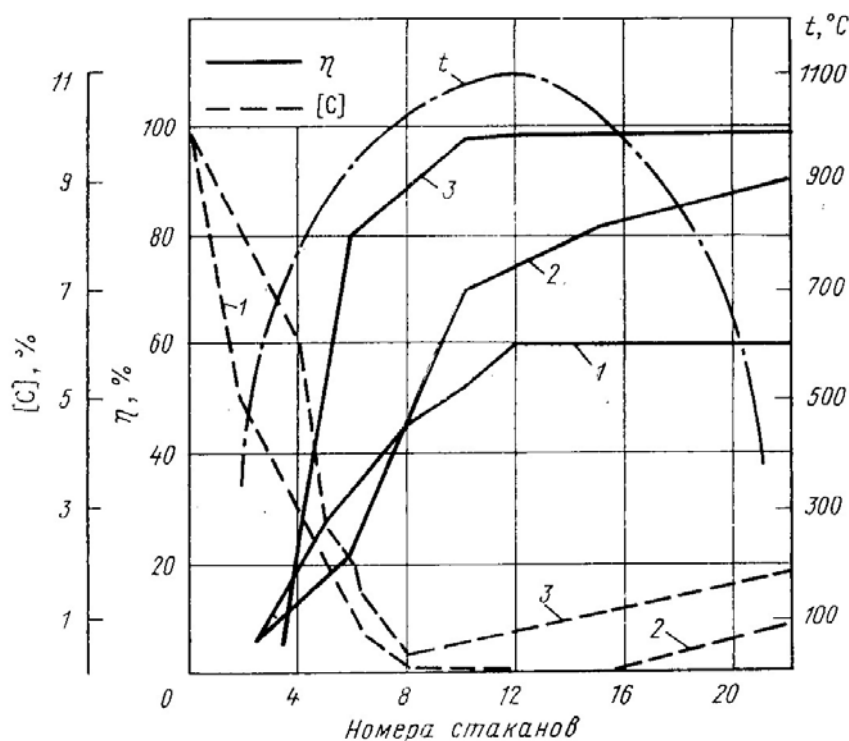


Рис. 7. Изменение степени восстановления молибденового концентрата η и содержания углерода $[C]$ при прямом (1), газовом (2) и комбинированном (3) восстановлении; $t, ^\circ C$ – температура восстановления [81].

Максимальная степень восстановления η была достигнута в процессе комбинированного восстановления древесным углем и конвертированным природным газом (кривая 3) при использовании шихты состава Б; расход

расход и состав газа были такими, как в случае газового восстановления. Применение в качестве восстановителя конвертированного природного газа способствует науглероживанию металлизированного продукта» [81].

Таким образом, при комбинированном восстановлении молибденового концентрата авторы работы [81] достигли максимальной степени восстановления, но не сумели избежать науглероживания целевого продукта.

Однако если принять, что восстановление оксида молибдена MoO_3 твердым углеродом протекает по биреакционной схеме {1.14} с участием водорода, то для предотвращения образования карбидов процесс следует осуществлять не в противотоке брикетированной шихтовой смеси и конвертированного природного газа, а в куполообразном нагревательном устройстве при пространственном разделении оксида и восстановителя.

В целом, эксперименты по восстановлению рудных концентратов показали, что прямое восстановление оксидов металлов по биреакционной схеме {1.14} является типично диффузионным процессом, который не нуждается в принудительных газовых потоках и, следовательно, в обеспечении определенных газодинамических условий, достигаемых соответствующей подготовкой шихтовых материалов – окускованием и агломерацией. Процесс восстановления оксидов металлов по биреакционной схеме {1.14} осуществляется даже в порошкообразных материалах.

Сегрегацию, или отделение, продукта восстановления от твердых зольных примесей можно объяснить с позиций газофазного массопереноса, который подробно рассмотрен автором в работах [101, 103, 105, 148, 167, 168, 172]. Сам же факт самоочистки металлов и оксидов металлов при их восстановлении из руд и концентратов от невосстанавливаемых в этих условиях оксидов, отделение восстановленных продуктов и их концентрирование в виде корольков, компакт-слитков или спеков заслуживает серьезного внимания.

При соответствующей организации твердофазных процессов прямого восстановления, в частности, путем применения современных высокопроизводительных нагревательных устройств, модернизированных таким образом, чтобы газообразные продукты восстановительных реакций имели выход ниже реакционной зоны можно говорить о создании восстановительной технологии обогащения руд и концентратов редких металлов.

В современных условиях актуальной становится проблема металлизации железорудного сырья непосредственно на горнообогатительных комбинатах, добывающих железную руду и производящих из нее концентрат и окатыши.

При плановом ведении народного хозяйства в СССР, например Лебединский ГОК, производя высококачественный железорудный концентрат, транспортировал его по пульпопроводу на расстояние 26.5 км в цех окомкования Оскольского электрометаллургического комбината. И уже на ОЭМК из этого концентрата получали офлюсованные окатыши, обжигали их на конвейерной машине и по технологии «Мидрекс» осуществляли металлизацию окисленных окатышей. Отработанная схема сохранилась до настоящего времени – на

ОЭМК действуют четыре установки металлизации общей производительностью 2100 тыс. т металлизированных окатышей в год.

Однако теперь каждый комбинат, добывающий железную руду, в состоянии производить более дорогой металлизированный продукт, так как самостоятельно распоряжается собственным концентратом. И вот уже руководство Лебединского ГОКа строит на базе все той же технологии «Мидрекс» цех по производству металлизированных брикетов, повышая таким образом стоимость конечной продукции.

В то же время не всякий железорудный концентрат годится для производства металлизированных окатышей. Обоженные железорудные окатыши, производимые, в частности, на фабрике окомкования Михайловского ГОКа, содержат 62–63 мас.% $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и 7–8 мас.% SiO_2 . Естественно, что такие окатыши могут служить только сырьем для доменного процесса и никак не могут использоваться в качестве сырья для производства металлизированных окатышей, поскольку последние предназначены для выплавки стали в дуговых электропечах. Причина в том, что металлошихта для дуговых электропечей весьма жестко регламентирована по содержанию кремнезема, которого должно быть не более 4–5%, а при металлизации окатышей увеличение содержания железа неизбежно приводит к увеличению содержания кремнезема.

В 1997 году в лаборатории фабрики окомкования Михайловского ГОКа автором был проведен эксперимент по прямому восстановлению металлургическим коксом в реакторе типа «купол» сырых железорудных окатышей, предназначенных для обжига на конвейерной машине. Цель эксперимента заключалась в том, чтобы, во-первых, показать возможность металлизации железорудных окатышей без применения специального восстановительного газа, получаемого на ОЭМК из природного газа после его конверсии в реформерах, и, во-вторых, определить содержание диоксида кремния в металлизированных окатышах.

Сырые окатыши, имеющие химический состав (мас.%): $\text{Fe}_{\text{общ}}$ – 62,87; SiO_2 – 7,82, загружались над слоем кокса в глазурованный фарфоровый стакан, нагревались в муфельной печи до температуры 1150 °С и выдерживались при этой температуре в течение 1 час.

В результате эксперимента выяснилось, что при бесконтактном «прямом» восстановлении в условиях пространственного разделения в реакционной зоне окатышей и восстановителя, были получены спекшиеся металлизированные окатыши (рис. 8) с содержанием (мас.%): $\text{Fe}_{\text{общ}}$ – 84,43%; SiO_2 – 10,28%.

Вполне естественно, что металлошихта с таким высоким содержанием кремнезема будет мало пригодна для плавки в дуговых электропечах. Однако металлизация железорудных окатышей (не рудоугольных!) при их нагреве с твердым углеродистым материалом в куполообразном нагревательном устройстве является не только еще одним доказательством справедливости применения биреакционной схемы {1.14} для описания процесса прямого восстановления оксидов металлов, но и показывает всем производителям желе

зородных окатышей возможность их промышленной металлизации без привлечения дорогих и сложных западных технологий.



Рис. 8. Железорудные окатыши, металлизированные с использованием твердого углеродистого восстановителя в куполообразном нагревательном устройстве.

Что же касается технической стороны вопроса, то для того, чтобы сделать любой процесс получения железа конкурентноспособным, надо полностью адаптировать его к существующему производству, имеющему определенные технологические требования.

Сказанное можно пояснить на следующем примере. Как говорилось выше, губчатое железо по способу «Хоганес» производится на Сулинском металлургическом заводе, при этом в качестве восстановителя используется так называемый термоштыб – фракция термоантрацита 0–10 мм, образующаяся в виде отсева при термообработке антрацита за счет его частичного сжигания. Используемый термоштыб имеет следующие показатели (мас.%) зольность – 5.34, влажность – 1.95, летучие вещества – 1.97, сера – 0.8%.

Еще в 1982 году в цехе железных порошков СМЗ В.В. Дигонским был проведен эксперимент по интенсификации процесса прямого получения железа. Для реализации поставленной задачи – удержания в реакционной зоне водорода и вывода газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, было решено на существующую конструкцию сборного карбидкремниевго капселя надеть газонепроницаемый колпак, изготовленный из нержавеющей стали.

Для эксперимента были подготовлены два капселя с одинаковой шихтовой загрузкой (окалина и термоштыб в смеси с известняком), но на один из капселей был надет цилиндрический стальной колпак высотой 1500 мм, диаметром 500 мм и толщиной стенки 4 мм. Поскольку эксперимент проводился

в туннельной печи по режиму отжига губки, то при нагреве опытных загрузок внутри капсул была достигнута температура, не превышающая 1000 °С. Выдержка при температурах не менее 950 °С составила 11 час, а при температурах не менее 800 °С – 26 час при общей продолжительности кампании 68 час. Химический анализ блоков губки, полученных в ходе эксперимента, показал, что если степень восстановления оксида железа в контрольном капсуле составила 51%, то в капсуле, оборудованном стальным колпаком, она достигла значения 63%, что на 12% абсолютных или на 23% относительных больше.

Таким образом, факт интенсификации процесса прямого восстановления железа в устройстве, обеспечивающем некоторое удержание в реакционной зоне водорода получил наглядное подтверждение в промышленных условиях. Однако в протоколе технического совещания по итогам опытных работ было указано, что интенсифицировать таким путем процесс прямого восстановления железа на СМЗ не представляется возможным, так как нельзя надеть стальные колпаки на сотни капсул [93].

Но если для прямого восстановления оксида железа требуется лишь нагреть его до высокой температуры в присутствии твердого углеродистого материала в реакционной зоне куполообразного нагревательного устройства, то почему нельзя модернизировать соответствующим образом существующее оборудование, имеющее высокую производительность? Ведь железорудные окатыши в соответствии с общепринятой технологией их производства все равно нагреваются в процессе обжига на конвейерной машине до температур 1100–1280 °С, так что остается только добавить к ним твердый углеродистый материал и обеспечить выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны.

К сожалению, попытки восстановления железорудных окатышей в процессе их обжига на конвейерной машине уже неоднократно предпринимались, но без четкого понимания роли водорода в процессе прямого восстановления эти попытки так и не были доведены до логического завершения, а дальнейшие исследования были признаны бесперспективными большинством металлургов [368, 369]. Вот что об этом сказано в работе [368]:

«Многочисленные исследования показали, что совмещение процессов упрочнения и восстановления окатышей из рудоугольной шихты при высокотемпературном обжиге является эффективным методом получения металлизированных окатышей... Процесс металлизации рудоугольных окатышей в процессе их обжига на конвейерной машине реализован в полупромышленном масштабе на заводе «Сибэлектросталь» и в США (способ ДЛМ)» [368].

А вот как описывается процесс ДЛМ в работе [218]:

«Сущность процесса ДЛМ заключается в непрерывном нагреве и частичном восстановлении рудо-флюсо-топливных окатышей в конвейерной печи с последующим довосстановлением и плавлением их в руднотермической электропечи.

Исходные сырые материалы (руда, известняк и некоксующийся уголь) смешивают и ... получают окатыши крупностью 19–25 мм. Содержание влаги в окатышах 12–15%. ...Сырые окатыши обжигают в конвейерной печи, в головной части которой окатыши проходят сушку газами, рециркулируемыми из зоны обжига. После сушки окатыши поступают в зону обжига, в которой нагреваются до 1200–1300 °С. В процессе обжига происходит разложение известняка и коксование угля с удалением летучих. В слое окатышей происходит конверсия выделяющихся углеводородов с образованием восстановительного газа. Восстановление окислов железа осуществляется как за счет твердого углерода, так и за счет восстановительного газа.

Металлизированные окатыши содержат 50–60% $\text{Fe}_{\text{общ}}$, 2–3% Fe_2O_3 , 39–45% FeO , и 8–11% С. Степень восстановления составляет 40–65%. Дальнейшее восстановление в конвейерной печи привело бы к значительному увеличению его продолжительности. Общее время пребывания окатышей на конвейерной машине составляет 20–30 мин. При обжиге из окатышей удаляется 85–95% CO_2 известняка, 90–95% летучих угля, 30–40% серы» [218].

Остается лишь удивляться «успехам» такой внедоменной металлизации, при которой содержание железа в восстановленном продукте не превышает 60%, а содержание углерода достигает 11%.

Ведь в экспериментах, проведенных с окатышами Михайловского ГОКа, содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в окатышах повышалось с 62,87 до 84,43% за 1 час при температуре 1150 °С вообще без какого-либо науглероживания восстановленного металла.

По мнению автора, решение вопроса о производстве металлизированных окатышей непосредственно добывающими предприятиями станет возможным только при использовании в качестве восстановительного агрегата конвейерной обжиговой машины, предназначенной для обжига железорудных окатышей. О преимуществах такой металлизации уже неоднократно говорилось [99, 106, 126, 147, 171].

Действительно, конвейерная обжиговая машина ОК–520/536, изначально предназначенная для обжига железорудных окатышей, имеет производительность по обожженным окатышам 436,9 т в час [367], а это свыше 10 тыс. т в сутки или около 3000 тыс. т в год. При послойной шихтовой загрузке сырых окатышей с углеродистым восстановителем (обычным углем) производительность конвейерной машины по окатышам снизится примерно на треть – до 2000 тыс. т в год, но это уже будут не окисленные, а металлизированные окатыши. Следовательно, только одна конвейерная машина ОК–520/536 может производить ежегодно столько же металлизированных окатышей, сколько весь цех металлизации ОЭМК, имеющий четыре шахтные печи.

Перспектива получения такого количества металлизированных окатышей с одного восстановительного агрегата, не расходующего ни кокса, ни водорода извне, заслуживает самого серьезного внимания, так как очень высока «цена вопроса». Поскольку возможность полной металлизации железорудных ока

тышей за счет прямого восстановления твердым углеродом можно считать обоснованной, требуется только технически обеспечить выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, которую представляет слой окатышей на паллетах конвейерной машины.

Остается добавить, что при реализации такого восстановительного процесса можно получать ежегодную прибыль с одной конвейерной машины в сотни миллионов долларов (разница в цене металлизированных и обожженных окатышей, умноженная на объем производства), а на единовременные исследовательские работы в промышленном масштабе требуется затратить в десятки раз меньше.

В настоящее время серьезное внимание уделяется проблеме дополнительного обогащения железной руды. Дело в том, что практически на всех горно-обогатительных комбинатах, разрабатывающих железистые кварциты Курской магнитной аномалии, при содержании железа в исходной руде порядка 40%, содержание железа в хвостах обогащения достигает 25–30%. Это означает, что по существующей технологии обогащения руды три четверти исходного железа направляется из рудного карьера напрямиком в хвостохранилище. Настоятельная необходимость увеличения степени извлечения железа из руды сопровождается еще и требованием повышения массовой доли железа в рудном концентрате (и, соответственно, в железорудных окатышах), то есть снижения содержания в концентрате кремнезема.

Для повышения степени извлечения железа из руды, а также для увеличения массовой доли железа в товарном концентрате на Михайловском ГОКе планируется ввод в эксплуатацию новой флотационной установки для доводки магнетитового концентрата с годовой производительностью 4 млн. т. На официальном сайте МГОКа об этом сообщается, как о серьезном достижении: «Реализация данного проекта позволит получать доменные окатыши с более высоким содержанием железа, порядка 65–66%, и низким содержанием кремнезема – 4–5%. Выпуск высококачественной железорудной продукции повысит конкурентоспособность Михайловского ГОКа на отечественном и зарубежном металлургических рынках».

Можно, конечно, до бесконечности совершенствовать затратные обогатительные процессы, увеличивая степень извлечения железа из руды на 1–2 процента. Однако есть и другой путь для достижения желаемого результата – дешевого и высокоэффективного обогащения железной руды.

Еще в 1981 году автором был осуществлен эксперимент по прямому восстановлению нефтяным коксом измельченной (–5мм) кварцитовой железной руды КМА с содержанием $Fe_{\text{общ}}$ – 39.71%. Железная руда (не концентрат и не окатыши!) подвергалась нагреву до 1150 °С в течение 1.5 час над слоем кокса в реакторе типа «перевернутый стакан». В результате эксперимента руда разделилась на два слоя (рис. 9): металлизированный продукт в верхней части и кремнезем, отделившийся от восстановленного продукта в виде спеченного

пенообразного шлама, расположенный в нижней части непосредственно на твердом углеродистом восстановителе.

Весьма примечательно, что при сегрегации металлизированного продукта от нерудной фазы более тяжелый металлизированный продукт, как и всегда, концентрируется в верхней части образца – «под куполом». Кроме того, происходит спекание (не плавление!) как металлизированной фазы, так и кремнезема. При этом содержание железа в металлизированной части образца составляет (мас.%): 66.82, а в нерудной фазе – 4.56, то есть металлизированный продукт обладает ярко выраженными магнитными свойствами, а спеченый кремнеземистый шлак не обладает ими вообще.

Таким образом, с помощью достаточно простой предварительной рудоподготовки появляется возможность забрать из исходной руды по уже существующей технологии измельчения и магнитной сепарации не 25%, а свыше 90% железа при одновременном снижении в концентрате содержания кремнезема до любого необходимого минимума.



Рис.9. Сегрегация металлизированной фазы от кремнезема при восстановлении железистых кварцитов КМА.

Осуществить подобную рудоподготовку даже при существующих объемах производства железной руды весьма несложно. Известно, что железорудное сырье – пылеватые руды и тонкие концентраты обязательно подвергаются перед доменной плавкой агломерирующему обжигу, в процессе которого неизбежно нагреваются до температур свыше 1200 °С, так что для восстановления железа и сегрегации металлизированного продукта остается только добавить к агломерируемой руде углеродистый восстановитель и обеспечить

выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны.

Что же касается технической стороны процесса, то средняя производительность агломерационных конвейерных машин составляет 1.5 т/час на 1 м² площади конвейерной машины [45]. Для машины АКМ7–312, площадь которой равна 312 м², производительность по агломерату достигает 468 т в час, или свыше 11000 тыс. т в сутки. То есть, металлизацию железной руды вполне можно осуществить на агломерационной машине, аналогично металлизации железорудных окатышей на конвейерной обжиговой машине.

Не касаясь рассуждений об экономической целесообразности технологии, связанной с трех- четырехкратным повышением извлечения железа при сохранении объемов добычи руды, следует отметить, что повышение степени извлечения железа из руды с 25% до 95% – это прямая обязанность горно-обогатительных комбинатов.

Во всяком случае, процессы получения железа, основанные на прямом восстановлении его оксидов по биреакционной схеме {1.14}, при правильном понимании сущности этих процессов и, соответственно, их правильном технологическом воплощении, могут превосходить существующие в современном мире технологии переработки железных руд и концентратов по всем показателям.

Из материала, изложенного выше становится ясно, что прямое восстановление, например оксидов железа, вольфрама и молибдена в куполообразном нагревательном устройстве практически всегда сопровождается газофазным транспортом и сегрегацией восстановленных спечков и слитков. Однако можно с уверенностью говорить о том, что явление сегрегации восстановленного продукта от невозстанавливаемых при температуре процесса оксидов имеет универсальный характер. В связи с этим возникает следующий вопрос: если путем восстановления и последующей сегрегации можно отделить ценный компонент от нерудных оксидов, то значит можно и очистить такие нерудные оксиды, как CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ от нежелательных примесных оксидов, например железа?

Поставленный вопрос не лишен определенного смысла, если вспомнить, что перечисленные нерудные оксиды составляют основу технической керамики, чистота которой по некоторым оксидам, а в отдельных случаях именно степень белизны, является одним из основных показателем качества и имеет огромное значение.

Поставленные эксперименты по очистке керамических изделий от примесей показали поразительные результаты и заставили с новой точки зрения рассматривать, в частности, процесс отбеливания фарфоровых изделий при обжиге. Результаты опытов по повышению качества керамических и фарфоровых изделий отражены в работах [101, 105, 172].

Наиболее широко известным керамическим изделием является кирпич, состав которого представлен как раз нерудными оксидами: Al₂O₃, SiO₂, MgO и CaO. Так, в составе керамического кирпича преобладают Al₂O₃ и SiO₂, си

ликатный кирпич почти полностью состоит из SiO_2 с добавкой CaO , а в составе огнеупорного магнезиального кирпича свыше 90% MgO [221]. Характерной особенностью всех перечисленных оксидов является то, что в чистом виде все они имеют ярко выраженный белый цвет, а коричнево-ржавый цвет керамическому и магнезиальному кирпичу придают оксиды железа, равномерно распределенные в структуре кирпича.

Автором были проведены эксперименты по восстановлению оксидов железа непосредственно в структуре готовых изделий. При нагреве кусков керамического или магнезиального кирпича с нефтяным коксом в куполообразном устройстве в течение 1–2.5 час при температурах 800–1100 °С происходило не только восстановление оксидов железа до металла, но в некоторых случаях и полное удаление железа из структуры кирпича.

Наглядный результат был при нагреве до температуры 900 °С в течение 1.5 ч огнеупорного магнезиального кирпича, имеющего состав (мас.%): MgO – 94, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ – 2.3. Относительно невысокая температура нагрева привела к отбеливанию (восстановлению оксидов железа) только верхней части образца (рис. 10), которая находилась «под куполом». Также произошло удаление основной массы восстановленного железа, которого в белой части образца оказалось уже не 2.3%, а только 0.1%. Восстановление оксидов железа в той части образца, которая вообще не находилась в контакте с восстановителем наглядно свидетельствует о реализации биреакционной схемы {1.14}.



Рис. 10. Образец магнезиального огнеупорного кирпича, частично очищенный от оксидов железа (белый цвет).

По-видимому, в данном случае транспорт восстановленного водородом железа осуществлялся с помощью того же водорода в виде летучего гидрида,

но как такой гидрид металла проникает сквозь структуру твердого вещества остается загадкой.

В металлургической промышленности широко известны огнеупорные керамические изделия, изготовленные из порошков плавленного оксида магния (периклаза) или плавленного оксида алюминия (электрокорунда). Эти поликристаллические изделия имеют желто-коричневый цвет, обусловленный наличием в межкристаллическом пространстве оксидов железа, окрашивающих огнеупоры и снижающих их качественные характеристики.

Но если эти керамические изделия поместить в виде образцов в условия, аналогичные описанным для предыдущих опытов, то окажется, что при температурах 900–1100 °С в течение 1–2 час все восстанавливаемые примесные оксиды окажутся извлеченными из образцов керамических изделий и в последних невозможно будет обнаружить не только оксидов железа, но и самого железа. Механизм транспорта железа сквозь кристаллическую структуру по-прежнему не очень ясен, но опять-таки можно предположить, что оно выносится в виде летучих гидридов. Образцы керамических изделий из периклаза и электрокорунда при этом превращаются из коричневых в снежно-белые и становятся прочнее (рис. 11).



Рис. 11. Образцы плавленного оксида магния (периклаза). Слева – загрязненный оксидами железа, справа – очищенный от оксидов железа.

С образцами периклаза, загрязненными оксидами железа, были проведены эксперименты при разных температурах и выдержках. На рис. 12 показаны результаты этих экспериментов:

- крайний справа – исходный образец периклаза коричневого цвета.
- крайний слева – исходный образец подвергнутый «прямому восстановлению» нефтяным коксом в куполообразном нагревательном устройстве при температуре 800 °С в течение 1.5 час.

– второй слева – исходный образец подвергнутый «прямому восстановлению» нефтяным коксом в куполообразном нагревательном устройстве при температуре 1100 °С в течение 1.5 час.

– в середине – исходный образец после аналогичной обработки при температуре 1150 °С в течение 1.5 час.

– второй справа – исходный образец после аналогичного опыта при температуре 1150 °С в течение 2.5 час.

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что достижение оптимального сочетания температуры и времени выдержки образца позволяет полностью удалить из него железо, так что химическим анализом не удастся обнаружить даже его следы. При удалении железа, как и ожидалось, повышается механическая прочность исходного образца (при исследовании на сжатие – примерно в полтора раза).

Неожиданными оказались результаты экспериментов при более высокой температуре – 1150 °С. В этом случае происходит не только восстановление, газификация и удаление железа, но и газоуплотнение образцов периклаза пиролитическим графитом. На основании изложенного в работах [97, 98, 170] можно рассматривать это, как результат пиролиза метана, выделяющегося из нефтяного кокса. Возможность получения таким путем высококачественных периклазоуглеродистых огнеупоров заслуживает особого внимания, но в данном случае интересен сам факт пиролиза метано-водородной смеси непосредственно после выделения этих газов из углеродистого вещества.



Рис. 12. Образцы плавленного оксида магния (периклаза) после прямого восстановления при различных температурах.

В условиях, в которых осуществляется отбелка искусственных керамических изделий, можно осуществить и отбелку природных минералов. В 1991 году автором был проведен такой эксперимент с железистой разновидностью тремолита – нефритом, темно-зеленый цвет которого обусловлен именно наличием в его структуре железа: $\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$. Эксперименты, анало

гичные вышеописанным, осуществлялись в куполообразном нагревательном устройстве с использованием нефтяного кокса в качестве восстановителя. При температуре 900–950 °С образцы нефрита становились из зеленых матово-белыми, сохраняя при этом рельеф и текстуру.

И, наконец, рассуждая о возможности отбелики разнообразных керамических материалов, нельзя обойти вниманием фарфор, для которого степень белизны является основным показателем качества. Изготовление фарфоровых изделий является сложным и многооперационным процессом [189, 190, 272], поэтому следует остановиться только на завершающей технологической операции, заключающейся в обжиге фарфора.

Следует еще раз отметить, что все описанные опыты по прямому восстановлению оксидов металлов в содержащих их веществах производились в глазурованных лабораторных фарфоровых стаканах, которые детально исследовались после каждого опыта. Такие наблюдения показали, что после каждого успешного эксперимента внутренняя поверхность стакана приобретает совершенно черный цвет (рис. 3), что свидетельствует о ее контакте с водородом (экспериментаторам хорошо известно, что черный цвет приобретает поверхность фарфоровых труб в токе водорода). Но наряду с почернением поверхности стакана, было отмечено, что на изломе он становится значительно белее, чем обычный, не подвергнутый опыту. На основании этих экспериментов было высказано предположение о роли водорода в отбелке, то есть в восстановлении окрашивающих керамику примесных оксидов.

В описании процесса обжига керамических изделий отмечается:

«Восстановительная выдержка проводится только при обжиге фарфора. ... При обжиге фарфора поддерживается восстановительная газовая среда 2–4% СО. Она служит для перевода Fe_2O_3 в FeOОбразующаяся FeO активно вступает во взаимодействие с другими компонентами, образуя легкоплавкие силикаты слабо-голубого цвета вместо неприятной желтоватой окраски соединений трехвалентного железа» [190, с. 347].

Однако изложенный выше материал дает основания полагать, что функции восстановителя трехвалентного железа выполняет не оксид углерода, а сопровождающий его по биракционной схеме {1.14} «неприметный» водород, образующийся из влаги окружающего воздуха, естественным образом поступающего в обжиговую печь. Но откуда в обжиговой печи берется второй компонент реакции – углерод?

В 1992 году на Хайтинском фарфоровом заводе (Иркутская обл.) автором проводились специальные эксперименты по оптимизации обжига фарфоровых изделий. Во-первых, исследовалась возможность изготовления в заводских условиях подина для обжига фарфоровых изделий путем спекания порошкообразного карбида кремния без глинистой связки (описание опытов приведено в работах [103, 148, 172]). Во-вторых, исследовалось влияние добавок углеродистого вещества к обжигаемым изделиям, то есть непосредственно в капсулы, на степень белизны фарфора.

Проведенный в 80–90-х годах анализ условий обжига сервизного фарфора в туннельных печах показал, что практически на всех предприятиях для этой цели применялись подины и капсулы из гексагонального черного карбида кремния (αSiC). Однако, если на Ломоносовском заводе использовались подины полностью изготовленные из карбида кремния, то на Хайтинском заводе подины и капсулы из карбида кремния производились в подготовительном цехе из формованной глины, в которую по технологии добавлялось примерно 50% порошка карбида кремния.

При этом технологи ХФЗ, согласно рекомендациям ВНИИФарфора, при изготовлении подин и капсул добавляли прямо в глиняную основу порошок карбида кремния, почему-то строго дозированный по гранулометрическому составу – 40, 60 и 120 микрон. И никто не мог объяснить, почему именно карбид кремния – самый дорогой, но не самый термостойкий вид огнеупорной керамики – поступает на изготовление этих подин и капсул с Семилукского огнеупорного завода за несколько тысяч километров, в то время, как более дешевый и стойкий по всем показателям магнезит производится всего в сорока километрах – на Восточносибирском огнеупорном заводе.

Однако эмпирическим путем уже была определена необходимость ввода карбида кремния в зону обжига (реакционную зону), хотя еще не нашла никакого объяснения ни в научной литературе, ни в технологических инструкциях по обжигу фарфоровых изделий. Между тем, именно с карбидом кремния в реакционную зону обжиговой печи вводится углерод, необходимый для образования водорода из влаги окружающего воздуха.

Конечно, при использовании для обжига фарфора угольной или графитовой подины, отбелка фарфора (восстановление примесных оксидов водородом) будет осуществляться более эффективно, но слишком эффективное восстановление приведет к тому, что одновременно с высокой степенью белизны, наблюдаемой на изломе фарфорового изделия, его поверхность покроется черным налетом. К тому же угольная или графитовая подина при температурах обжига окислится с высокой скоростью.

Использование для обжига фарфора подин и капсул из карбида кремния позволяет устранить указанные недостатки. Хорошо известно, что при длительном нагреве поверхность изделия из карбида кремния (например, нагревательного элемента) покрывается слоем диоксида кремния в результате окисления кремния, входящего в состав карбида. При этом обычно считается, что углерод, входящий в состав карбида, также окисляется кислородом воздуха. Но углерод карбида кремния окисляется еще и влагой окружающего воздуха, обеспечивая дозированную подачу водорода в реакционную зону.

Эксперименты автора по интенсификации обжига фарфоровых изделий с целью повышения их белизны проводились в туннельной обжиговой печи Хайтинского фарфорового завода по аналогии с экспериментами В.В. Дигонского на Сулинском металлургическом заводе. Но если для восстановления значительного количества окалина на СМЗ (210 кг в одной капсуле) требо

валось длительно удерживать водород в реакционной зоне, то для дополнительной отбелики фарфоровых изделий в одном капселе на ХФЗ необходимо было лишь несколько увеличить количество водорода в зоне обжига. Нужный эффект достигался простым способом – в экспериментальный капсель с обжигаемым фарфором помещалось некоторое количество кокса, а затем капсель направлялся в обжиговую печь по обычной схеме. Результаты эксперимента, описанные в работе [105], показали, что обжигаемое в экспериментальном капселе изделие, сформованное из массы состава (% мас.): SiO_2 – 65.84; Al_2O_3 – 23.07; TiO_2 – 0.30; Fe_2O_3 – 0.50; CaO – 0.34; MgO – 0.36; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 2.93; п.п.п. – 6.28, после обжига приобрело белизну, которая составила 80% по ГОСТ 24768–81, тогда как белизна фарфора, обжигаемого обычным путем, не превышала 65%.

Дальнейшее исследования восстановительных процессов в куполообразном устройстве показали, что нежелательные примеси оксидов железа можно удалить путем «прямого» восстановления не только из готовых керамических изделий, но также из сыпучих (порошкообразных) шихтовых материалов. Такая возможность приобретает огромное значение для стекольной промышленности, где основной компонент – стекольный песок – характеризуется высоким содержанием кремнезема (> 95%) и очень жестко регламентируется по содержанию оксида железа Fe_2O_3 (< 0.05%).

Сырьем для получения стекольного песка является природный кварцевый песок, для удаления из которого соединений железа применяются различные способы, как-то: промывка, химическое обезжелезивание, оттирка, флотация, флотаоттирка и магнитная сепарация. Некоторые из перечисленных способов позволяют удалить из исходного кварцевого песка до 90% соединений железа, но почти всегда требуется их комбинированное применение, так как состав и свойства природного песка часто изменяются даже в пределах одного месторождения [190].

Однако полного удаления оксидов железа из кварцевого песка можно добиться путем их восстановления в куполообразном устройстве по биреакционной схеме {1.14}. На рис. 13 изображены образцы кварцевого речного песка, помещенные для удобства фотосъемки в стеклянную тару. Слева находится исходный кварцевый песок коричневого цвета, а справа – песок, нагретый до 800 °С с нефтяным коксом в течение 1.5 час в куполообразном устройстве. Следует отметить, что восстановление оксидов железа в сыпучих материалах необходимо осуществлять при относительно низких температурах, чтобы избежать спекания этих материалов [172].

Промышленное внедрение такого способа очистки стекольного песка от оксидов железа позволит неограниченно увеличить сырьевую базу стекольной промышленности.



Рис. 13. Образцы речного кварцевого песка. Слева – загрязненный оксидами железа, справа – очищенный от оксидов железа.

Что же касается прямого восстановления самого оксида магния (периклаза), то подробное описание этого процесса приведено в монографии «Металлургия магния» [321], так что следует лишь частично привести это описание и сопоставить его с позицией автора, изложенной в настоящей главе.

«Результаты изучения скорости и механизма реакции восстановления окиси магния углеродом впервые были опубликованы в работе А.С. Микулинского. Скорость реакции восстановления определялась по убыли веса шихты, состоящей из окиси магния и кокса, помещенной в графитовый или магнезитовый тигель. Нагрев тигля с реакционной смесью производился в печи с трубчатым угольным нагревателем. ...

Нагревая окись магния до 1900°C в атмосфере аргона в печи с углеродистым нагревателем, А.С. Микулинский и П.В. Гельд установили, что убыль в весе окиси магния начинается при температуре 1540°C , лежащей значительно ниже, чем температура возгонки окиси магния при атмосферном давлении (2000°C).

Указанные авторы объяснили это явление диффузией паров окиси магния к углеродистому нагревателю и восстановлением их последним с образованием паров металла и окиси углерода, между которыми в более холодных зонах печи протекает обратная реакция. Подтверждением этого являлось наличие налета окиси магния в холодных зонах печи.

В атмосфере водорода убыль в весе окиси магния начиналась при 1400°C , и этот процесс протекал более интенсивно, чем в атмосфере аргона. Ускорение процесса в атмосфере водорода было объяснено тем, что в темпера

турном интервале 1500–1700 °С имеет место взаимодействие водорода с углеродом нагревателя печи с образованием углеводородов, которые восстанавливают окись магния, наряду с непосредственной реакцией между парами окиси магния и углеродом нагревателя печи.

Скорость реакции восстановления окиси магния углеродом изучал также А.И. Леонов на установке, состоящей из печи с угольным трубчатым графитовым нагревателем и электромагнитных весов. Опыты по определению убыли в весе брикетированной окиси магния показали, что в атмосфере водорода при нормальном давлении этот процесс идет более интенсивно, чем в атмосфере аргона при давлении в 1 мм рт. ст. Убыль в весе брикета из окиси магния при температуре 1865 °С и нормальном давлении водорода составляла 7%, а при давлении аргона в 1 мм рт. ст. – только 2.45%.

Ускорение процесса восстановления окиси магния углеродом в атмосфере водорода А.И. Леонов объясняет протеканием реакции восстановления через газовую фазу с образованием воды по следующей схеме:



По расчетам А.И. Леонова парциальное давление паров воды при суммарном давлении газовой фазы, равном 1 ат должно составлять 1.6 мм рт. ст. при 2000 К и 7.2 мм рт. ст. при 2200 К.

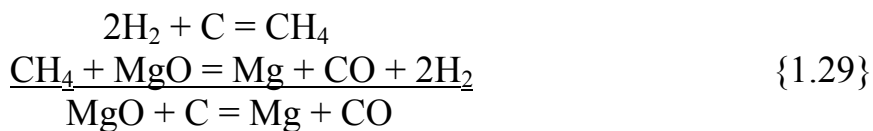
Пары воды, образовавшиеся при восстановлении окиси магния водородом, реагируют затем с углеродом по реакции:



Логарифм константы равновесия этой реакции при 1000 °С имеет значение $\lg K_p = +1.1$, а при 1500 °С значение $\lg K_p = +3.25$.

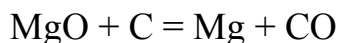
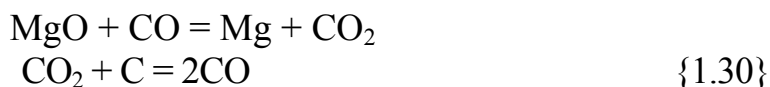
При температурах порядка 1000 °С и выше пары воды реагируют с твердым углеродом, образуя H_2 и CO . В результате, количество водорода в системе остается постоянным, и он по схеме, выдвигаемой А.И. Леоновым, является только переносчиком кислорода от окиси магния к углероду.

Восстановление окиси магния углеродом в атмосфере водорода, идущее через промежуточную реакцию образования углеводородов, можно представить следующей схемой:



Таким образом, и здесь количество водорода в системе остается неизменным, и он является только переносчиком углерода к окиси магния.

Имеются указания на возможность протекания рассматриваемой реакции с промежуточным образованием CO_2 по следующей схеме:



Однако равновесное парциальное давление CO_2 при температурах восстановительного процесса крайне мало.

На основании изложенного можно считать, что присутствие водорода ускоряет реакцию между окисью магния и углеродом. Так как термодинамические данные характеризуют равновесное состояние системы, то для выяснения механизма протекания реакций одних этих данных недостаточно. ...

Опыты по изучению влияния состава шихты на скорость реакции восстановления показали, что с увеличением относительного количества углерода в шихте скорость реакции восстановления увеличивается. Отсюда можно сделать вывод, что реакция, протекающая на поверхности частиц углерода, является самой медленной в цепи реакций, из которых складывается процесс восстановления в целом. ...

Древесный уголь более активен, чем нефтяной кокс; при 1690°C скорость реакции восстановления составляет 9.5% в случае применения древесного угля и 7.5% при использовании нефтяного кокса. Одним из факторов, определяющих большую реакционную способность древесного угля, является его микропористость. Она обуславливает наличие у угля большой удельной поверхности, ускоряющей взаимодействие газообразных реагентов с ним. ...

Опыты по определению скорости восстановления шихты во времени показали, что в начале скорость реакции увеличивается до определенного предела, а затем начинает снижаться. По мере прохождения реакции размер частиц шихты уменьшается, их удельная поверхность растет, и скорость реакции, очевидно, находящаяся в определенной связи с удельной поверхностью частиц углерода, возрастает. Замедление реакции в конце опыта вызывается уменьшением количества реагирующих частиц» [321, с. 403–410].

Таким образом, восстановление оксида магния, которое осуществляется при крайне высоких температурах $1500\text{--}2000^\circ\text{C}$, является очень показательным процессом, позволяющим сделать определенные выводы относительно механизма прямого восстановления.

1. Высокие температуры процесса ($\lg K_p=0$ при 1854°C), при которых CO является термодинамически стабильным, а парциальное давление CO_2 столь незначительно, что даже не имеет численного определения, не позволяют авторам работы [321] интерпретировать прямое восстановление оксида магния по традиционной биреакционной схеме {1.9}, а только через схемы {1.14} и {1.7}, что полностью совпадает с выводами автора настоящей работы. Но если

реакционные схемы {1.14} и {1.7} справедливы для описания прямого восстановления оксида магния, то эти схемы применимы и для других оксидов.

2. Увеличение содержания углеродистого восстановителя в шихте приводит к увеличению выделения углеводородов и водорода, то же самое происходит при использовании древесного угля вместо нефтяного кокса.

3. Увеличение скорости реакции восстановления в начале процесса связано с дегазацией углеродистого восстановителя, которая уменьшается по мере снижения количества выделяемых углеводородов и водорода.

4. Целенаправленная диффузия паров оксида магния к углеродистому нагревателю с последующим их восстановлением вряд ли возможна, так же как и диффузия паров кремнезема (см раздел 1.4). Образование оксида магния в холодных зонах печи, скорее всего, связано с массопереносом через газовую фазу [172], в котором роль транспортера играет все тот же водород.

Проведенные автором эксперименты по спеканию гранулированного периклаза в куполообразном нагревательном устройстве в присутствии нефтяного кокса показали возможность не только массопереноса, но перекристаллизации оксида магния (рис. 14).



Рис.14. Оксид магния MgO , спеченный из гранул при температуре $1150\text{ }^{\circ}C$.
В центре кубический кристалл периклаза в натуральную величину.

Анализ механизма прямого восстановления оксидов металлов следует закончить результатами экспериментов по нагреву в куполообразном устройстве сульфидов металлов с нефтяным коксом. Эти эксперименты окончательно подтвердили, что «прямое» восстановление осуществляется не по биреакционной схеме {1.9} через оксид углерода, а по биреакционной схеме {1.14} с участием водорода.

Вопрос о восстановлении сульфидов металлов водородом без предварительного окислительного обжига неоднократно обсуждался в металлургической литературе. Вот что сказано, например, в работе [205]:

«В современной металлургии стало необходимостью вовлекать в сферу производства нестандартные виды сырья: бедные сульфидные концентраты и сульфидные промежуточные продукты обогащения руд.

... Эффективным способом переработки указанного вида сырья может оказаться водородное восстановление сульфидов. Не исключено, что водородно-восстановительная технология будет эффективной и для переработки стандартного сульфидного сырья. Это обусловлено следующими причинами:

1) сложностью и в ряде случаев неоправданностью переработки газов, содержащих серный ангидрид (продукт окислительной обработки сульфидного сырья) в серную кислоту, что подчеркивает негативные стороны существующей технологии для экологии;

2) сложностью решения задач по комплексной переработке сырья из-за рассеивания ценных составляющих по гетерофазным продуктам окислительных процессов;

3) невозможностью прямой конверсии сульфидов в металлы с использованием основных видов углеродистых восстановителей;

4) возможностью решения задачи производства из руд наряду с цветными металлами и железа» [205, с. 135–150].

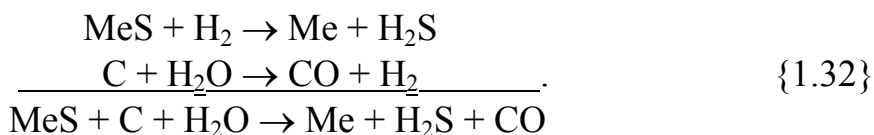
Но, несмотря на важность проблемы, дальше исследовательских лабораторий водородная технология переработки сульфидного сырья не продвинулась, и промышленных установок для восстановления сульфидов металлов водородом не существует.

Для подтверждения возможности восстановления сульфидов по биреакционной схеме {1.14} автором был осуществлен эксперимент в куполообразном устройстве с нефтяным коксом и сульфидом железа FeS_2 в форме кристаллического пирита. Уже при 700°C процесс отчетливо идентифицировался по наличию в атмосфере лаборатории сероводорода и протекал, естественно, по реакции:



Но начавшийся процесс восстановления, в связи с выводом водорода из реакционной зоны по реакции {1.31} неизбежно прекращается. Для эффективного течения процесса необходимо вводить в реакционную зону дополнительное количество воды, поэтому эксперименты по восстановлению сульфидов металлов проводились в лабораторной электрической печи сопротивления аналогичной изображенной на рис. 1, но снабженной двумя патрубками в верхней и нижней части корпуса, предназначенными для ввода паров воды в реакционную зону и вывода из нее газообразных продуктов реакции.

В реакционный объем печи вокруг нагревателя концентрическими слоями помещался нефтяной кокс и восстанавливаемый сульфид металла, а через верхний патрубок в реакционную зону подавался водяной пар. Восстановление сульфидов металлов протекало при температуре 700–900 °С по схеме:



Таким путем были восстановлены сульфиды меди и никеля из концентратов разделительной флотации файнштейна АО «Комбинат Североникель», сульфид железа из пиритных огарков ПО «Аммофос», а также сульфид молибдена из молибденитового концентрата. Схема конструкции печи и описание экспериментов приведены в работе [108].

1.8. ВЫВОДЫ

1. Прямое восстановление с участием твердого углерода протекает по биреакционной схеме {1.14} за счет химических транспортных реакций, в которых кислород транспортируется водородом от оксида металла к углероду.

2. Источниками водорода, необходимого для течения процесса, являются углеродистый восстановитель и вода, присутствующая в шихте и поступающая в реакционную зону естественным путем из окружающего воздуха.

3. Кулообразное нагревательное устройство, имеющее выход газообразных продуктов реакции вниз, позволяет смещать равновесие в химической системе в сторону восстановления металла за счет вывода из реакционной зоны паров воды, взаимодействующих с углеродом.

4. Кулообразное нагревательное устройство, имеющее выход газообразных продуктов реакции вниз, позволяет удерживать водород в реакционной зоне и осуществлять многократное его использование в качестве восстановителя.

5. Восстановление оксидов металлов в кулообразном устройстве по схеме {1.14} осуществляется с большой скоростью, при относительно низких температурах и протекает до полного восстановления, поскольку химическая активность водорода возрастает при его регенерации из воды.

6. Восстановление оксидов металлов по биреакционной схеме {1.14} является типично диффузионным процессом и не нуждается в принудительных газовых потоках, следовательно, и в обеспечении газодинамических условий, достигаемых окускованием шихтовых материалов.

7. Биреакционные схемы {1.9} и {1.14}, описывающие процесс восстановления оксидов металлов через газообразные восстановители (оксид углерода и водород), следует применять при рассмотрении твердофазных химических реакций типа 6 класса III, но ни к чему применять при описании хи

мических реакции типа 5 класса II – твердые тела способны взаимодействовать с жидкостями и без участия газовой фазы.

ГЛАВА 2. УГЛЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, РАСТВОРЕННЫХ В РАСПЛАВЕ ГАЛОГЕНИДОВ

В настоящей главе приведено описание металлургических процессов, в которых используются галогениды щелочных и (или) щелочноземельных металлов. Применение этих веществ основано на их способности в расплавленном виде растворять все без исключения оксиды металлов как рудные, так и нерудные. Эти свойства галогенидов, главным образом фторидов кальция и натрия, а также хлоридов бария, натрия и калия, широко используются для придания дополнительной жидкотекучести шлаку в процессах восстановительной металлургии, для рафинирования металлов путем растворения неметаллических примесей при электрошлаковом переплаве, в гальванотехнике, а также для снижения температуры процесса извлечения металлов за счет перевода оксидов в жидкое состояние.

Представление об электролизе криолит-глиноземного расплава, как о восстановительной руднотермической плавке, в которой оксид алюминия находится в жидкой фазе, а роль восстановителя играет угольный анод, позволило технологически обосновать новый руднотермический процесс получения металлов, главное отличие которого заключается в углетермическом восстановлении оксидов из их раствора в расплаве фторидов, прежде всего, фторида кальция (плавикового шпата).

Исследование технологических характеристик процесса восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве криолита или плавикового шпата, твердым углеродом, плавающим на поверхности расплава, показало, что восстановление протекает непосредственно по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ (типа 5 класса II), без участия промежуточных газообразных веществ (CO и H_2), поэтому скорость восстановления не зависит от реакционной способности восстановителя.

Исследование термодинамических характеристик процесса восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве криолита или плавикового шпата, твердым углеродом, плавающим на поверхности расплава, показало, что взаимодействие протекает в химической системе, из которой постоянно выводится неконденсированная фаза (оксид углерода), что приводит к смещению равновесия реакции по принципу Ле-Шателье в сторону восстановления металла и способствует полному протеканию реакции при пониженных температурах.

Изучение технических особенностей известных металлургических процессов, созданных отечественными металлургами, и их использование в качестве исходных предпосылок позволило разработать принципиально новую технологию восстановительной электроплавки, включающей загрузку неокискованного сырья в расплав плавикового шпата и последующее углетермическое восстановление оксидов металлов из их раствора в этом расплаве.

2.1. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В разделе «Введение» уже было сказано, что не существует четких границ между параметрами электротермических и электрохимических процессов – электролиз криолит-глиноземного расплава в то же самое время может рассматриваться как электротермический процесс, а электролитическое получение алюминия в электролизере с применением угольных анодов, погруженных в расплав с температурой около 1000 °С, имеет все характерные признаки восстановительной руднотермической плавки.

Однако получение алюминия в электролизере имеет одно весьма существенное отличие от всех других процессов восстановления металлов в электропечах: сырьем для получения алюминия служит порошкообразный глинозем, который не требует предварительного окускования, поскольку загружается в уже готовый жидкий шлак – электролит. Вот как описываются требования, предъявляемые к гранулометрическому составу глинозема, в работе В.П. Машовца [266, с. 62]:

«Кроме чистоты важно также физическое состояние глинозема – степень его дисперсности. Крупнокристаллический глинозем, получаемый, например, по способу Гагlundа, медленно растворяется в криолите, что может привести к осложнениям при электролизе. Аморфный глинозем также плохо растворим, кроме того, благодаря своей рыхлости он сильно распыляется. Глинозем, полученный по способу Байера, состоит из зерен 0.02–0.15 мм, что и можно считать удовлетворительным. Желательна еще несколько более тонкая, но все же не пылеватая структура».

В монографии А.И. Беляева [30, с. 39]: по поводу качества исходного глинозема сказано следующее:

«Глинозем, наконец, должен получаться в кристаллах такой крупности, которые обеспечивали бы достаточно быстрое растворение его в электролите и малое распыливание при загрузке в ванну. Крупнокристаллический глинозем медленно растворяется в электролите, образуя осадки на поде ванны; очень мелкий – сильно распыливается, что является причиной его механических потерь».

Применение при производстве алюминия предварительно наведенного в ванне электролизера жидкого шлака-растворителя позволяет не только исключить обязательное для всех рудовосстановительных процессов окускование исходной шихты (глинозема), но и осуществить восстановление алюминия при температурах 800–1000 °С, то есть вдвое меньших, чем температура плавления глинозема Al_2O_3 , которая составляет 2050 °С. Ожижение глинозема при столь низких температурах достигается именно за счет его растворения в расплавленном криолите с химической формулой $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (Na_3AlF_6) и температурой плавления 1012 °С. Для снижения температуры процесса за счет образования эвтектических сплавов криолита к нему добавляются фториды кальция CaF_2 или магния MgF_2 , а также хлорид натрия NaCl . Все эти

добавки галогенидов не должны приводить к получению расплава электролита более тяжелого, чем расплавленный алюминий [12].

Использование галогенидов щелочных и (или) щелочноземельных металлов для растворения оксидов металлов давно известно и не считается в металлургии чем-то новым. Расплавы фторидов и хлоридов являются очень сильными растворителями для всех без исключения оксидов металлов и легко переводят последние в жидкое состояние при температурах значительно более низких, чем температуры их плавления, однако, в металлургической литературе количественные данные по растворимости оксидов металлов в тех или иных расплавленных галогенидах, за исключением криолита, практически отсутствуют.

Наиболее распространенные из галогенидов, которые могут иметь промышленное значение в качестве растворителей оксидов металлов, но далеко не всегда используются в металлургии, представлены в табл. 7.

Таблица 7

Свойства галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов

Галогенид	Т плавления, °С	Плотность, г/см ³	Плотность при Т°, г/см ³	Температура измерения, Т°
LiF	848	2.29	1.798	850
NaF	995	2.79	1.961	1000
KF	858	2.48	1.878	900
LiCl	606	2.07	1.501	600
NaCl	800	2.16	1.549	800
KCl	770	1.99	1.539	750
MgF ₂	1263	3.0	2.247	1270
CaF ₂	1418	3.18	2.599	1480
BaF ₂	1353	4.83	4.223	1300
MgCl ₂	712	2.33	1.682	712
CaCl ₂	772	2.15	2.03	850
BaCl ₂	962	3.86	3.12	1000
Na ₃ AlF ₆	1012	2.9	2.112	1000

О растворимости оксидов металлов в расплавленных галогенидах сказано, например, в работе Е.В. Челищева и др. [357, с. 450]:

«Растворимость Al₂O₃ в криолите (по данным разных авторов) при температуре 1000 °С составляет 12%, при 1050 °С – 16%».

По данным М.И. Копельмана [222] растворимость MnO₂ в расплавленном криолите невысока и при температуре около 1000 °С составляет 1.4%, считая на металлический марганец.

В работе Ю.В. Баймакова и М.М. Ветюкова [12, с. 257] отмечается:

«В хлористом кальции растворяется 2.97% (по массе) SiO₂ при 821 °С и 7.23% – при 943 °С».

В табл. 8, составленной по данным Е.И. Хазанова [346], А.И. Беляева и Е.И. Хазанова [29, с. 246], А.И. Беляева [31, с. 8], приведена растворимость оксидов металлов (% мас.) в расплаве криолита при 1000 °С.

Таблица 8

Растворимость оксидов металлов в расплаве криолита при 1000 °С (% мас.)

Оксид	Растворимость	Оксид	Растворимость
WO ₃	87.72	CuO	1.19
BaO	35.75	CdO	0.98
Al ₂ O ₃	19.77	V ₂ O ₅	0.95
CaO	13.12	ZnO	0.51
MgO	11.65	NiO	0.32
BeO	8.95	Co ₃ O ₄	0.24
SiO ₂	8.82	Fe ₂ O ₃	0.18
TiO ₂	4.87	Cr ₂ O ₃	0.13
Mn ₃ O ₄	2.19	SnO ₂	0.08

Изучение природы растворимости оксидов металлов в расплавах фторидов и хлоридов само по себе представляет очевидный интерес, но для настоящей работы гораздо более интересен тот факт, что практически все галогениды способствуют ожижению тугоплавких оксидов. Поэтому, если добавить некоторое количество твердого глинозема Al₂O₃ к расплаву фторида натрия NaF, имеющего температуру плавления 995 °С, или, например, к расплаву хлорида натрия NaCl с температурой плавления 800 °С, то глинозем, имеющий температуру плавления 2050 °С, перейдет в жидкотекучее состояние, независимо от того как называть этот процесс – «ожижение» или «растворение».

Практики давно это осознали и успешно применяют фториды и хлориды щелочных металлов для ожижения оксидной фазы Al₂O₃ при плавке алюминиевого лома. Так авторы работы [232] предлагают переплавлять алюминиевый лом следующим образом:

«Способ переработки алюминиевых отходов, включающий загрузку и расплавление отходов при 700–800 °С, загрузку флюса и слив алюминиевого расплава, отличающийся тем, что сначала флюсом покрывают поверхность металлической ванны, затем после загрузки отходов в металл флюсом покрывают выступающие куски, потом проводят нагревание, а в качестве флюса используют отработанный электролит магниевого производства (80%) и криолит (20%). При этом переработку алюминиевых шлаков ведут при 750–780 °С, а переработку алюминиевых ломов при 720–750 °С».

Специалисты по электрометаллургии алюминия не допускает даже мысли о твердой завалке глинозема и его плавке под слоем криолита, но вторичный алюминий, частично окисленный до Al₂O₃, плавят именно на твердой завалке шихты под слоем флюса, который представляет собой смесь хлоридов калия и натрия. Флюс, безусловно, требуется для ожижения тугоплавкой оксидной

фазы, то есть, для плавки лома при приемлемых температурах. Однако, шлаки плавки алюминиевого лома содержат не только оксид алюминия, что подтверждает его растворимость в хлоридах щелочных металлов, но и значительное количество металлического алюминия (до 20%), повышенное содержание которого обусловлено как раз применением твердой завалки. Для избежания шлаковых потерь алюминия авторы работы [210] предлагают отказаться от твердой завалки шихты и вести загрузку лома в предварительно наведенный расплав галогенидов:

«Способ переработки лома алюминиевых сплавов, включающий загрузку флюса и лома в плавильную камеру, нагрев до температуры плавления, плавку, удаление шлака и слив металла, отличающийся тем, что загрузку лома производят в предварительно расплавленный флюс, нагрев проводят пропусканием переменного электрического тока силой 7–11 кА при напряжении 10–20 В, а плавку ведут под слоем флюса толщиной 20–40 см при соотношении 1:5–20 по массе лома и флюса. При этом в качестве флюса используют смесь солей щелочных и щелочноземельных металлов с удельным весом, меньшим удельного веса лома на $0.3\text{--}0.5\text{ г/см}^3$ ».

Таким образом, применение предварительно наведенного жидкого шлака на основе галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов для растворения тугоплавкого оксида алюминия широко известно в металлургии и не является монополией прикладной электрохимии.

Свидетельства использования фторида кальция для придания жидкотекучих свойств шлаку на основе тугоплавких оксидов имеются в монографии «Теория и технология производства ферросплавов» [62], где описаны, в частности, шихтовые материалы для производства ферромарганца.

«Для придания шлаку необходимых свойств в шихту вводят плавиковый шпат (28–32 кг на 1 т сплава). ...

В условиях Краматорского металлургического завода при использовании никопольских оксидных марганцевых концентратов шлак с хорошими свойствами был получен в результате введения в шихту 20–38 кг на 1 т ферромарганца плавикового шпата» [62, с. 246].

«Выплавка низкофосфористого ферромарганца на горячей шихте с одновременным повышением основности шлака с 1.2 до 1.4 обеспечивает наибольший экономический эффект. Для обеспечения заданной жидкотекучести шлака присаживают фторсодержащие компоненты (CaF_2 , $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$)» [62, с. 266].

Интересно сопоставить удельный расход фторидов в различных процессах, а именно, на создание шлаковой ванны и на придание шлаку жидкотекучих свойств. При электролитическом получении алюминия загрузку шихты (глинозема) производят в предварительно наведенный расплав криолита, что в совокупности с удалением восстановленного металла на подину электролизера позволяет пропускать через расплав значительное количество глинозема. По данным авторов работы [57] на производство 1000 кг алюминия рас

ходуется, в частности, 2000 кг глинозема и 100 кг криолита и других фторидов. То есть шихта и расплав-растворитель находятся в соотношении 20:1.

При производстве высокоуглеродистого ферромарганца на 2500 кг марганцевого концентрата расходуется 50 кг плавикового шпата [62]. Это означает, что шихта и потенциальный расплав-растворитель находятся в соотношении 50:1, не очень отличном от соотношения глинозем – криолит. Тем не менее восстановительная плавка ферромарганца ведется на твердой завалке.

2.2. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ В ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ

Для того, чтобы дополнительно обосновать способность галогенидов щелочных и (или) щелочноземельных металлов в расплавленном состоянии растворять любые оксиды металлов, целесообразно вспомнить также и широко распространенный в черной металлургии электрошлаковый переплав [53, 63, 71, 217, 238, 242, 258, 364].

Сущность процесса электрошлакового переплава (ЭШП) заключается в том, что переплавляемый металл в виде расходующегося электрода погружают в ванну жидкого электропроводного шлака, который наводят в водоохлаждаемом металлическом кристаллизаторе расплавлением шлаковой смеси или заливкой жидкого шлака, приготовленного в специальном плавильном агрегате. Пропусканием переменного электрического тока по электроду и шлаку поддерживают последний в расплавленном состоянии при температуре 1600–2000 °С.

Электрошлаковый переплав стали осуществляется с целью освободить ее от оксидных включений и неметаллических примесей, таких как сера и фосфор, путем перевода их в шлак. Такие оксиды, как CaO , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , NiO , MnO , Cr_2O_3 , легко растворяясь, переходят в шлак, повышая качество переплавляемой стали.

Принципиальная возможность восстановления растворенных в шлаке оксидов металлов твердым углеродом никогда не обсуждалась. В то же время не могло произойти и случайного проявления восстановительных процессов, так как твердый углерод в электрошлаковом переплаве не применяется – кристаллизатор представляет собой водоохлаждаемый металлический кожух, внутренняя поверхность которого защищена гарниссажем.

Основным компонентом синтетического шлака, или электроплавленного флюса, используемого для электрошлакового переплава стали, является фторид кальция CaF_2 – плавиковый шпат, имеющий температуру плавления 1418 °С. По содержанию фторида кальция выпускаемые ферросплавными заводами флюсы могут быть подразделены на четыре основные группы. К первой группе должны быть отнесены флюсы, содержание фторида кальция в которых составляет 90% и более. Флюсы второй группы могут быть представлены системой $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, содержание глинозема в которой может достигать 50%. К третьей группе должны быть отнесены флюсы, представленные

системой $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, содержание оксида кальция в которых может достигать 25%. И, наконец, к четвертой группе относятся флюсы, представленные системой $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, содержание кремнезема в которых достигает 25% [62].

Синтетические шлаки на основе фторида кальция в качестве растворителей оксидов сравнительно легкоплавки, даже в сочетании с такими тугоплавкими оксидами, как глинозем (рис. 15).

О высокой растворимости оксидов металлов в расплаве фторида кальция, можно судить например, по флюсу АНФ–291 с температурой плавления 1410°C при составе (% мас.): CaF_2 – 18; Al_2O_3 – 40; CaO – 25; MgO – 17.

Но при получении флюсов, или синтетических шлаков, используются и обычные промышленные шлаки ферросплавного производства. Так, например, при получении электроплавленных флюсов, содержащих оксид марганца и имеющих состав (% мас.): CaF_2 – 14–20; Al_2O_3 – 13–18; CaO – 12–18; SiO_2 – 30–34; MnO – 9–14, используется отвальный шлак производства ферромарганца, имеющий состав (% мас.): MnO – 16–19; CaO – 43–46; SiO_2 – 25–27. Флюсы, или растворители оксидов, на основе промышленных шлаков несколько более тугоплавки.

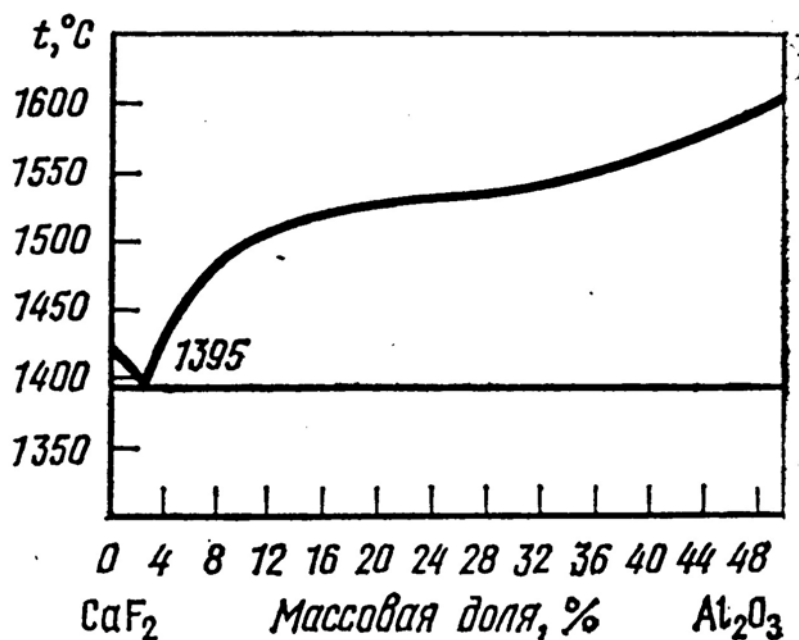


Рис.15. Диаграмма состояния системы $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [62].

Из рассмотрения процесса электрошлакового переплава, можно сделать выводы, важные для разработки восстановительной технологии.

1. В качестве расплава-растворителя для создания жидкой ванны и последующей загрузки восстанавливаемых оксидов целесообразно использовать расплав плавикового шпата CaF_2 ($T_{\text{пл}} = 1418^\circ\text{C}$).

2. Если загружать в расплав плавикового шпата, например, отсеvy хромовой руды (–2 мм), имеющей химический состав (% мас.): Cr_2O_3 – 46.80; FeO –

11.80; MgO – 20.90; Al_2O_3 – 6.90; SiO_2 – 9.10, то при загрузке 1 т руды в расплав перейдет 369 кг оксидов магния, алюминия и кремния.

3. Учитывая, что электроплавленный флюс АНФ–291 сохраняет при 1410 °С жидкотекучие свойства при содержании 18% CaF_2 и 82% тугоплавких оксидов, можно считать, что для ожижения 369 кг тугоплавких оксидов, содержащихся в 1 т хромовой руды требуется 81 кг плавикового шпата.

4. При наведении в ванне печи 1000 кг расплава фторида кальция и загрузке в расплав отсевов хромовой руды, расплав будет сохранять жидкотекучие свойства, вплоть до загрузки в него 4555 кг оксидов магния, алюминия и кремния, или 12345 кг руды.

5. Из 12345 кг руды можно восстановить 3953 кг хрома и 1132 кг железа, то есть, получить около 5 т феррохрома с содержанием хрома на уровне 77%. Расход плавикового шпата при этом составит 200 кг на 1 т феррохрома, то есть, всего в 4–5 раз больше, чем при производстве ферросплавов по обычной технологии.

6. При производстве ферросплавов вместо того, чтобы добавлять кусковой плавиковый шпат в шихту и вести плавку на твердой завалке, можно загружать неокускованную руду в предварительно наведенный расплав плавикового шпата.

2.3. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ АЛЮМИНИЯ

В металлургии легких металлов достойным удивления является тот факт, что магний достаточно просто получается восстановлением его оксида твердым углеродом, в то время как алюминий, имеющий меньшее сродство к кислороду, не восстанавливается электротермическим путем до чистого металла. Действительно, в промышленных условиях реализован процесс углетермического получения металлического магния [30, 35, 256, 321, 348], однако, при восстановлении оксида алюминия удастся получить алюминий только в виде сплава [46–49, 62].

Такое несоответствие условий получения алюминия и магния объясняется различной температурой кипения этих металлов, которая для алюминия составляет 2520 °С, в связи с чем он всегда восстанавливается в жидкой фазе – «*in situ*». По этой причине в металлургии сложилось устойчивое мнение о невозможности углетермического получения чистого алюминия.

«Большая энергия образования соединений алюминия не только с кислородом, но и с углеродом делает невозможным применение обычного для других металлов способа получения – восстановления окиси алюминия углем, так как восстановленный металл реагирует с избыточным углеродом или окисью углерода, образуя карбид алюминия» [266, с. 5].

Что же касается магния, имеющего температуру кипения 1090 °С, то он образуется в неконденсированной фазе и покидает зону реакции, смещая тем самым равновесие химической системы. Это значительно упрощает процесс

восстановления: во-первых, дает возможность предотвратить обратное окисление магния оксидом углерода, во-вторых, по принципу Ле-Шателье смещает ход реакции вправо – в сторону восстановления магния.

Но это отнюдь не означает, что при восстановлении алюминия нельзя сместить равновесие химической системы, понижая температуру восстановления оксида алюминия с углеродом. Для этого надо лишь удалить восстановленный алюминий из реакционной зоны, например, растворить его в другом металле, как это делается при выплавке ферроалюминия и силикоалюминия. Вот как охарактеризовано углетермическое восстановление оксида алюминия, например, в работе [321]:

«При температурах выше 1750 °С окись алюминия восстанавливается несколько труднее, чем окись магния. Процесс восстановления окиси алюминия, как известно, значительно облегчается при совместном восстановлении окислов алюминия, железа и кремния; на этом основаны термические методы получения алюминия» [321, с. 416].

Кроме того, для удаления алюминия из зоны реакции можно связать его в химическое соединение с другим элементом, например, с хлором.

«Для получения хлористого алюминия Эрстед предложил метод, который и поныне удерживается в промышленности. Он заключается в пропускании газообразного хлора через раскаленную смесь глинозема и углеродистого материала; возгоняющийся $AlCl_3$ конденсируется в холодном приемнике» [266, с. 9–10].

Вряд ли можно говорить о том, что углеродистый материал является катализатором взаимодействия газообразного хлора и оксида алюминия. Конечно же, имеет место углетермическое восстановление оксида алюминия до металла, который мгновенно вступает в реакцию с хлором.

Однако, несмотря на достоверно установленную возможность восстановления оксида алюминия твердым углеродом, по-прежнему считается, что металлический алюминий можно получить только путем электролиза. В то же время, вопрос об углетермическом получении чистого алюминия остается открытым еще и потому, что этот металл получали в глубокой древности, когда никто не имел понятия не только об электролизе, но и об электричестве вообще.

«У Плиния Старшего есть рассказ о том, что римский император Тиберий (14–37 гг н.э.) получил от неизвестного мастера чашу из металла, напоминающего серебро, но гораздо более легкого. Причем металл был получен, согласно Плинию, из «глинистой земли» [219].

Если обратиться к литературным источникам [2, 8, 12, 14, 25–36, 50, 85, 191, 209, 235, 248, 266, 267, 276, 281, 296, 324, 326, 337, 338, 347, 353, 365, 366], в которых отражена история металлургии алюминия и его сплавов за 200 лет, истекшие с тех пор, как В. В. Петров открыл электрическую дугу и впервые осуществил электролитическое разложение воды, то можно убе

даться, что химические, электротермические и электрохимические методы получения алюминия всегда разрабатывались параллельно.

В 1807 г Дэви провел электролиз расплавленных щелочей и впервые получил металлические калий и натрий. В 1825 г Эрстед впервые получил металлический алюминий путем вытеснения его из хлорида AlCl_3 металлическим калием, а в 1854 г Сен-Клер-Девилль применил для этих целей двойной хлорид алюминия и натрия $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ и металлический натрий. Этим способом, по которому сначала электролитическим путем получали металлический натрий, а затем алюминий вытесняли металлическим натрием из хлорида алюминия в системе $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, в XIX веке было получено около 200 т алюминия.

В 1852 г Бунзен выделил металлический магний при электролизе расплавленного хлорида магния MgCl_2 , а в 1854 г одновременно с Сен-Клер-Девиллем получил металлический алюминий электролизом двойного хлорида $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$. Однако если опыты по электролитическому получению магния оказались успешными и практически сразу были внедрены в промышленность, то попытки реализовать промышленное электролитическое получение алюминия из двойной системы $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ оказались безуспешными.

(В ряде работ указывается, что опыты Бунзена и Сен-Клер-Девилля по получению металлического алюминия электролизом двойного хлорида алюминия и натрия не вышли за пределы лаборатории ввиду невозможности получения в то время значительных количеств электроэнергии [30, с. 21] или из-за сложности производства чистого хлорида алюминия [324, с. 5]. Это утверждение не соответствует действительности, поскольку промышленный электролиз системы $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ не осуществлен до сих пор, тогда как магний по-прежнему получают электролизом его хлорида [321]).

В том же 1854 г Шапелль сделал сообщение во французской Академии наук о том, что при нагревании сильно измельченной смеси глины, поваренной соли и древесного угля ему удалось из образовавшегося шлака после охлаждения извлечь серебристо-белые шарики металла диаметром около 0.5 мм, которые он по всем свойствам определил как алюминий.

(В 1988 г попытку получения алюминия по способу Шапелля осуществил химик из Германии В. Якоб [219]. Нагревая в глиняном тигле до красного каления смесь глины с угольным порошком и солью, выпаренной из морской воды В. Якоб воспроизвел описанный Шапеллем процесс. Через некоторое время на поверхность тигля всплыл шлак с шариками алюминия).

Начиная с 1855 г в Европу из Гренландии стал поступать в значительных количествах новый минерал – криолит, залежи которого были открыты еще в 1800 г. Работы по вытеснению алюминия натрием из двойного хлорида алюминия и натрия $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ уже были широко известны, а так как криолит являлся двойным фторидом тех же металлов $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, то, естественно, возникла мысль об его использовании в качестве исходного сырья для получения алюминия.

В 1855 г Перси и Дик в Англии и Розе в Германии восстановили алюминий из криолита металлическим натрием, но эти опыты не нашли применения в промышленности. Эти же исследователи пытались получить алюминий электролизом расплавленного криолита, но безуспешно – при электролизе выделялись натрий и фтор.

В 1865 г успешно завершилась работа Н.Н. Бекетова по восстановлению криолита металлическим магнием. Этот способ уже нельзя было назвать химическим, так как в нем присутствовали элементы металлотермии: шихта, состоящая из смеси криолита и металлического магния, нагревалась в коксовой печи в герметичном графитовом тигле до температуры белого каления. На первой в Германии алюминиевой фабрике, основанной в 1885 г в Гмелингене, сначала электролизом расплава хлорида магния получали металлический магний, а затем по способу Н.Н. Бекетова магнием восстанавливали алюминий из криолита. Только в период 1885–1890 гг на фабрике получили около 58 т алюминия.

В 1889 г Пирсон, Линдон и Пратт запатентовали получение алюминийсодержащего чугуна в доменной печи добавкой в шихту больших количеств глины и плавикового шпата вместо известняка. В некоторых чугунах обнаруживали до 0.5–1% алюминия.

(В 1935 г Д.И. Лисовский, проводя эксперименты в лабораторной доменной печи, добавлял в шихту глинозем и 5% Na_2CO_3 . В одном из опытов был получен сплав, содержащий 9.02% Al и 12.04% Si [248])

Если просуммировать результаты упомянутых экспериментов, то можно сделать определенные выводы о направлении научных поисков в области получения алюминия:

- опыты по химическому вытеснению алюминия из его двойного хлорида или двойного фторида металлическими калием, натрием и магнием оказались успешными, а некоторые получили промышленное внедрение;

- опыты по восстановлению алюминия в системе глинозем – галогенид – твердый углерод оказались успешными, но не нашли применения в промышленности;

- опыты по получению алюминия электролизом двойных галогенидов $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ и $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ оказались практически безрезультатными.

Дальнейшему развитию как электротермии, так и электрохимии способствовала изобретенная в 1867 году динамомашинa, которая являлась долговременным источником постоянного электрического тока. Тем не менее, для создания промышленного способа получения алюминия потребовалось еще почти двадцать лет.

В 1886 году П. Эру во Франции и Ч. Холл в Америке независимо друг от друга добавили глинозем в расплав криолита, нагреваемый электрическим током, и получили металлический алюминий. Однако следует помнить, что при проведении этого классического эксперимента в реакционной зоне присутствовали следующие компоненты.

1. Расплав фторидов, нагреваемый в руднотермическом режиме постоянным электрическим током до температуры около 1000 °С.
2. Оксид алюминия (глинозем), растворенный в расплаве фторидов.
3. Угольный анод (восстановитель), имеющий температуру примерно на 100–150 °С выше температуры расплава.
4. Угольная ванна (катод).

С подобной позиции нельзя не заметить, что в экспериментах П. Эру и Ч. Холла были воспроизведены на более высоком техническом уровне все условия опыта Шапелля, а именно нагревание системы глинозем – галогенид – твердый углерод. Почему же металлургической наукой было признано, что алюминий получился в результате электролиза, а не путем углетермического восстановления оксида алюминия? Скорее всего потому, что автор первого патента на получение алюминия П. Эру сам так решил, составляя описание изобретения.

«Я претендую на изобретение описанных выше опытов получения алюминия, которые заключаются в электролизе расплавленного криолита, содержащего растворенный глинозем. Ток к электролизеру подводится с помощью угольного электрода – анода, который погружен в расплавленный криолит и катода – стенку тигля, в котором ведется электролиз.

В результате этого на аноде выделяется освобождающийся кислород, под влиянием которого происходит постепенное сгорание анода; на катоде же имеет место выделение металла, который погружается на дно тигля.

При этом не происходит разрушения криолита и, благодаря присутствующему в криолите глинозему, процесс выделения металла идет непрерывно» [353, с. 57].

Остается задать вопрос на уровне современных знаний: а как еще должен был формулировать свою заявку П. Эру, если он ничего не знал о существовании переменного тока? Ведь явление вращающегося магнитного поля было открыто Н. Теслой только в 1888 г, а устройства для получения и преобразования трехфазного переменного тока – генератор и трансформатор – были созданы М. О. Доливо-Добровольским лишь в 1889 г.

О дальнейшем развитии теории и практики получения алюминия из криолит-глиноземного расплава несколько эмоционально, но весьма убедительно сказано в работе [32], посвященной роли русских ученых в цветной металлургии.

«В 1910 г в Санкт-Петербургском политехническом институте под руководством П.П. Федотьева были начаты обширные экспериментальные исследования по электрометаллургии алюминия, впервые с большой полнотой осветившие теоретическую сторону современного метода производства алюминия.

С момента открытия этого метода в 1886 г производство алюминия электролизом глинозема в расплавленном криолите развилось в крупную отрасль электрометаллургии. Однако это развитие базировалось почти исключительно

но на эмпирических данных и практическом опыте, и к началу работ П.П. Федотьева (1910 г) теория процесса оставалась совершенно неразработанной» [32, с. 131].

Сам П.П. Федотьев в предисловии к совместной с В.П. Ильинским работе «Экспериментальное исследование по электрометаллургии алюминия» [338] отмечал следующее.

«Едва ли в чем-либо соприкасающемся с электрометаллургией алюминия остается столько не выясненного и противоречивого, как в вопросе растворимости глинозема в криолите. До сих пор цитируются иногда слова Ч. Холла, обратившего внимание на значительную растворимость Al_2O_3 в расплавленном криолите, именно, что глинозем растворяется в криолите, как сахар в горячей воде. Столь же неопределенны указания относительно влияния растворенного глинозема на температуру плавления криолита» [338, с. 172].

К сожалению, и через сто лет после издания работы П.П. Федотьева [338] теория процесса по-прежнему полна противоречий, а вопрос о растворимости глинозема в криолите остается не выясненным. Вот что говорится относительно растворимости глинозема Al_2O_3 в криолите Na_3AlF_6 в достаточно современной работе [12, с. 375]:

«Ионная структура твердого глинозема позволяет считать, что и в расплаве он распадается на ионы...

«Растворителем» глинозема является AlF_6^{3-} (вернее, катион Al^{3+} , составляющий центр этой группировки, способный своим сильным полем вырвать из решетки глинозема ионы O^{2-} и разрушить ее). Поэтому в чистом NaF глинозем нерастворим».

Весьма распространенное представление о том, что глинозем растворяется только в расплаве криолита является откровенным заблуждением многих исследователей, которое проходит через всю историю электрометаллургии алюминия. Как будет показано ниже и глинозем, и кремнезем, и практически все оксиды металлов прекрасно растворяются в расплавах и фторида натрия, и фторида кальция, и в расплавах других галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Но гораздо важнее другое обстоятельство, заключающееся в том, что оксиды металлов не только растворяются в расплавленных галогенидах, но и легко восстанавливаются из этих растворов твердым углеродом.

Однако для того, чтобы обратить пристальное внимание на эти очевидные факты понадобилось сто лет, так как целенаправленные эксперименты по углелетермическому восстановлению оксидов металлов, растворенных в расплаве фторидов, были начаты В.В. Дигонским и С.В. Дигонским в 1987 г с процесса выплавки ферромарганца в системе марганцевый концентрат – плавиковый шпат – твердый углерод (раздел 3.3).

Абсолютное нежелание металлургов в течение 150 лет со времени опытов Шапелля признавать возможность углелетермического восстановления металлов в системе оксид – галогенид – твердый углерод просто поразительно,

ведь все эти годы исследователи упорно не замечали углерод в реакционной зоне, не принимая во внимание ни электрод, ни футеровку, ни даже графитовый тигель.

В 1977 г в Германии был выдан патент, в котором описывался способ получения железа при нагревании смеси окалина и фторида магния в графитовом тигле до температуры 1500 °С. Нетрудно заметить, что и в этом случае был воспроизведен опыт Шапелля, только вместо глинозема в шихту применялась окалина. Тем не менее, патент ФРГ № 195689 был выдан на «Способ восстановления оксида железа фтористым магнием».

Весьма показательна в этом отношении история получения металлического бериллия, который в настоящее время восстанавливают магнием из двойного фторида $\text{BeF}_2 \cdot 2\text{NaF}$ или производят электролизом двойного хлорида $\text{BeCl}_2 \cdot \text{NaCl}$ при температуре 350 °С [227, с. 424]. То есть для электролитического разложения солей бериллия (которые в чистом виде даже не электропроводны в расплавленном состоянии) вполне достаточно указанной температуры.

Однако первые опыты по электролитическому получению бериллия были проведены в 1920 г Стоком и Гольдшмидтом в совершенно иных условиях [22, 30, 273, 327, 342], вероятно, по аналогии с опытами П. Эру и Ч. Холла.

В этих опытах электролизу подвергалась смесь фторида бария (BaF_2 , $T_{\text{пл}} = 1290$ °С) и оксифторида бериллия ($2\text{BeO} \cdot 5\text{BeF}_2$, $T_{\text{пл}} = 800$ °С), причем последний являлся расходуемым материалом и непрерывно возмещался в процессе. Электролиз вели при температуре 1380–1400 °С в угольном тигле с внешним обогревом, который служил анодом.

Катодом являлся полый железный стержень, охлаждаемый водой, погруженный на несколько миллиметров в расплав. Выделяющийся бериллий всплывал на поверхность и собирался на конце катода в виде круглого слитка, обеспечивая получение бериллия в компактной форме.

«Для пуска электролизера вначале вводят легкоплавкую смесь из NaF и $2\text{BeO} \cdot 5\text{BeF}_2$ и по мере течения процесса электролиза и повышения температуры в тигель вводят смесь из BaF_2 и $2\text{BeO} \cdot 5\text{BeF}_2$. По достижении 1400 °С начинается нормальный процесс с выделением бериллия на охлаждаемом катоде соприкосновения, который в этом случае только слегка касается поверхности электролита. Бериллий, выделяющийся на катоде, соприкасаясь со стержнем, затвердевает. Во время электролиза катод постепенно поднимают и бериллий вытягивается в форме стержня несколько неравномерного сечения» [30, с. 530].

«Температура, при которой обеспечивается наилучший ход процесса, лежит между 1380 и 1400 °С» [327, с. 542].

Приведенное выше описание процесса получения бериллия сразу же вызывает ряд вопросов.

1. Почему оптимальная температура электролиза составляет $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, если температура плавления металлического бериллия равна $1285\text{ }^{\circ}\text{C}$, а смеси оксифторида бериллия и фторида бария еще ниже?

2. Почему в процессе Стока – Гольдшмидта ход электролиза вообще зависит от температуры жидкой среды (электролита)?

3. Почему для нормального течения процесса требуется внешний обогрев тигля – анода?

4. Каким образом минимальная площадь контакта «катода соприкосновения» с расплавом обеспечивает необходимую плотность тока?

Ответы на эти вопросы легко получить, если признать, что при электролизе системы, состоящей из галогенидов – двойных хлоридов ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NaCl}$, $\text{BeCl}_2 \cdot \text{NaCl}$) или двойных фторидов ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, $\text{BeF}_2 \cdot \text{NaF}$), выделение металла происходит электролитическим путем, а при добавлении оксидов, например в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$, или $2\text{BeO} \cdot \text{BaF}_2 \cdot 5\text{BeF}_2$, металл восстанавливается из оксида углеродом футеровки (тигля).

То есть, в опыте Стока – Гольдшмидта бериллий восстанавливается при температуре свыше $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в системе: оксид бериллия – фторид бария – углерод тигля.

В отдельных изданиях можно найти описание процесса металлотермического получения бериллия из его оксида.

«Были попытки восстанавливать и окись бериллия, но насколько известно, практического приложения они не получили. Так в литературе имеются указания на возможность получения металлического бериллия из окиси при условии подвода извне значительной тепловой энергии. Мурман (Moormann) рекомендует при этом поступать так: тонкостенный огнеупорный тигель выстилается измельченным плавиковым шпатом и наполняется смесью из 2 ч металлического кальция, 2 ч металлического алюминия и 1 ч BeO . Плотный закрытый тигель помещается затем в больший по размерам железный тигель, также выложенный плавиковым шпатом и наполненный железным термитом. Этот термит зажигают и после реакции получают металлический бериллий с содержанием металла 90–91%» [22, с. 47].

То есть, в описанном процессе оксид бериллия растворяется в расплаве CaF_2 и восстанавливается из жидкой фазы металлическим кальцием. Точно так же, в процессе Стока – Гольдшмидта оксид бериллия растворяется в расплаве BaF_2 , откуда восстанавливается углеродом тигля. Необходимая для углетермического восстановления оксида бериллия температура поддерживается за счет внешнего обогрева тигля, причем если температура расплава составляет $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, то для внутренней стенки тигля она находится на уровне не ниже $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ – в противном случае образуется гарниссаж и нарушится контакт между углеродом футеровки и расплавом с растворенным в нем оксидом бериллия.

На резонный вопрос о причастности постоянного тока к высокотемпературному углетермическому восстановлению бериллия можно ответить сле

дующим образом. Металлический бериллий с плотностью 1.85 г/см^3 , восстанавливаясь на внутренней поверхности тигля (в данном случае безразлично – углеродом или электрохимическим путем), неизбежно всплывает в расплаве, где плотность BaF_2 равна 4.83 г/см^3 , а плотность BeF_2 – 2.01 г/см^3 . Но поскольку восстановление идет по всей внутренней поверхности тигля, то бериллий должен всплывать (и окисляться) по всей поверхности расплава. Этого не происходит потому, что частицы восстановленного бериллия притягиваются «катодом соприкосновения», кристаллизуются и попадают в атмосферу уже в твердом состоянии.

Точно так же, при получении алюминия восстановленный металл не всплывает и не окисляется, а, осаждаясь на подину электролизера, удерживается на катоде, каковым является подина.

Для проверки такого предположения автором были проведены специальные эксперименты в печи переменного тока, в которых изучалось поведение металлического алюминия в расплаве криолита (описание опытной руднотермической печи приведено в разделе 3.1).

В ванну печи, футерованную подовой массой, загружался криолит, плавился открытой дугой и доводился до жидкотекучего состояния при температуре около 1050°C . При спокойном ходе печи, сквозь прозрачный расплав криолита можно было наблюдать углеродистую подину. Затем в ванну печи загружался металлический алюминий технической чистоты в количестве 2.5 кг , который плавился в криолите и опускался на подину, расплав при этом мутнел из-за насыщения алюминиевым «туманом». В течение 10 мин расплав выдерживался при спокойном ходе печи, а затем электроды заглублялись, вызывая повышение силы тока в расплаве, рост температуры расплава и некоторую его турбулентцию. Практически сразу весь металлический алюминий всплывал в расплаве криолита и окислялся кислородом воздуха, сгорая багрово-красным пламенем.

Это означает, что роль постоянного тока в алюминиевом электролизере не так однозначна, как это принято считать, поскольку – это следует еще раз отметить – процесс получения алюминия имеет все характерные признаки восстановительной руднотермической плавки [174].

1. Электролизер представляет собой руднотермическую печь постоянного тока, ванна которой – реакционная зона – заполнена расплавом криолита с температурой около 1000°C , содержащим растворенный оксид алюминия.

2. Процесс электролитического получения алюминия описывается реакцией восстановления оксида металла углеродом $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{CO}$.

3. Электролизеры для получения алюминия футеруются угольными блоками, а для электролиза применяются угольные аноды, так что восстановитель присутствует в реакционной зоне. При этом температура анода-восстановителя всегда на $100\text{--}150^\circ\text{C}$ выше температуры расплава.

С точки зрения углетермического восстановления алюминия в электролизере можно легко объяснить многие нестыковки теории электролиза с практической электрометаллургией алюминия.

1. Исследовательские работы, направленные на замену угольных анодов оксидными или металлическими [27, 28, 31], не увенчались успехом.

Поскольку в этом случае восстановителем служит углерод тигля, то применение нерасходуемых анодов подразумевает внешний обогрев ванны, предотвращающий образование гарниссажа, как в методе Стока – Гольдшмидта.

2. Площадь контакта угольных анодов с расплавом криолита увеличилась за последние полвека до нескольких десятков квадратных метров.

Скорость восстановления алюминия в электролизере прямо пропорциональна концентрации восстановителя в расплаве.

3. Процесс «электролиза» продолжается некоторое время и после отключения электролизера от постоянного тока.

Углетермическое восстановление протекает при определенной температуре и останавливается только при ее понижении.

4. Глинозем, растворенный в расплаве криолита при температуре 1000 °С является электроизолятором [326, 337].

Углетермическое восстановление не нуждается в электропроводности восстанавливаемых оксидов.

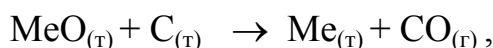
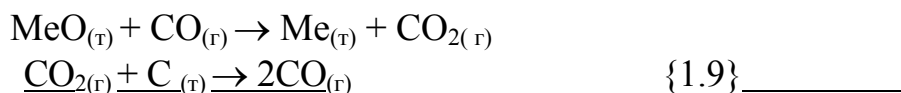
5. При электролизе криолито-глиноземных расплавов иногда создаются условия, приводящие к выделению на катоде натрия, а на аноде – фтора.

Электролиз расплавленных электролитов протекает параллельно процессу восстановления и даже при отсутствии в расплаве глинозема.

Заключая раздел, следует подчеркнуть, что с точки зрения химической термодинамики нет никаких препятствий для углетермического восстановления глинозема, растворенного в расплаве криолита, при температуре 1000 °С.

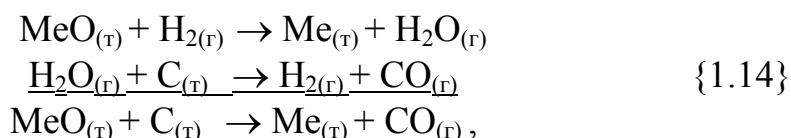
2.4. ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ ГАЛОГЕНИДОВ

Как уже говорилось в разделе 1.5, твердофазное восстановление оксидов металлов описывается в литературе [57, 357] реакционной системой {1.9}:



где первая реакция с образованием диоксида углерода относится к химическим реакциям типа 3 класса III.

Автором с коллегами была предложена интерпретация процесса прямого восстановления [95, 126, 147], описываемого реакционной системой {1.14}:



где первая, в которой образуется вода, относится к химическим реакциям типа 3 класса III.

В разделе 1.7 было показано, что равновесие химической реакции {1.14} можно смещать в сторону восстановления оксида металла, если ее осуществлять в куполообразном нагревательном устройстве, связывая образующуюся воду с углеродом и удаляя ее таким путем из реакционной зоны.

Однако и реакция {1.9} тоже может осуществляться при пониженной температуре, если продукты реакции – металл или оксид углерода – целенаправленно выводить из зоны реакции.

Первый вариант – удаление из реакционной зоны восстановленного металла – лучше всего рассмотреть на примере углетермического восстановления оксида магния, поскольку, как уже говорилось в предыдущем разделе, этот процесс протекает в химической системе, из которой постоянно выводится продукт реакции – пары магния.

Вот как описывают условия окисления магния авторы классической монографии «Металлургия магния» [321].

«Если в реакции окисления типа $\text{Me} + \text{O}_2 (1 \text{ ат}) = \text{MeO}_2$ металл или окисел или оба они газообразны, причем их начальное парциальное давление не равно 1 ат, то значение свободной энергии этой реакции будет отличаться от стандартного на величину $RT \Delta \ln p_0$. Эта поправка делает величину свободной энергии реакции окисления меньшей, и кривая переместится вверх, если начальное парциальное давление металла ниже, а окисла выше 1 ат. В обратном случае величина свободной энергии станет большей и кривая переместится вниз.

На рис 85 (воспроизведен под номером 16. — *Авт.*) построены кривые изменения свободной энергии для реакции окисления Mg, Si и Al в зависимости от температуры. Здесь видно, что при исходных давлениях меньше 1 ат кривая для реакции окисления магния перемещается вверх. Остальные кривые не отклоняются от положения, соответствующего стандартным условиям, поскольку в данном диапазоне температур из участвующих в реакциях металлов и окислов только магний существует в газообразном состоянии. ...

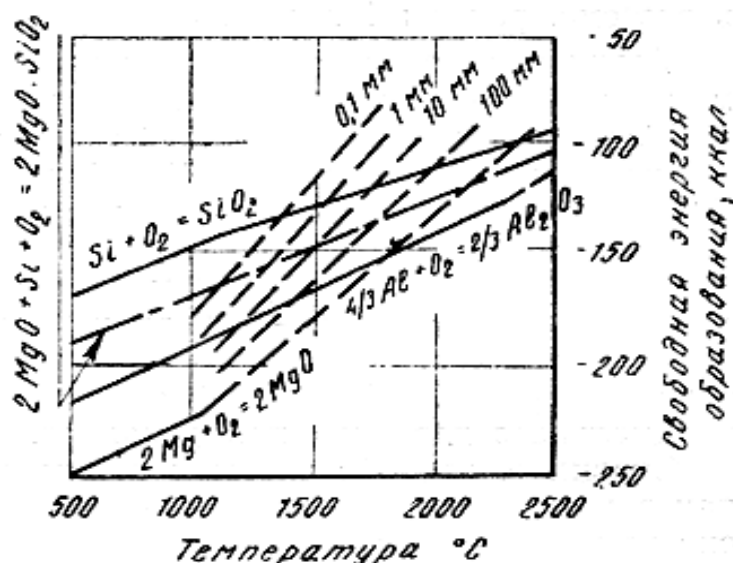


Рис. 16. Зависимость свободной энергии образования MgO , Al_2O_3 и SiO_2 от температуры с поправкой на отклонение от нормального давления [321].

Это означает, что при пониженном остаточном давлении в системе процесс будет протекать в сторону образования паров магния при пониженных температурах; при этом чем меньше остаточное давление в системе, тем ниже будет температура процесса выделения магния» [321, с. 328–330].

А вот как описывают авторы этой же монографии условия восстановления магния твердым углеродом [321].

«Подлежащая рассмотрению система $\text{MgO} + \text{C} \leftrightarrow \text{Mg}_{\text{пар}} + \text{CO}$ является гетерогенной, так как состоит из двух твердых фаз (MgO , C) и газообразной фазы ($\text{Mg}_{\text{пар}}$, CO).

Если при рассмотрении системы принять в качестве независимых составляющих (компонентов) окись магния и углерод, то газовая фаза будет состоять из Mg и CO в эквивалентных количествах.

В рассматриваемом случае система имеет одну степень свободы, следовательно, при какой либо произвольно выбранной температуре газовая фаза может существовать при одном определенном давлении и, наоборот, каждому давлению газовой фазы соответствует определенная температура.

Рассматриваемая система в равновесном состоянии при температурах выше точки кипения магния характеризуется следующим соотношением:

$$-\Delta F^{\circ} = RT \ln K_p = RT (\ln P_{Mg} + \ln P_{CO}), \quad \{2.1\}$$

где ΔF° – свободная энергия реакции;

K_p – константа равновесия реакции;

P_{Mg} и P_{CO} – парциальные давления паров магния и окиси углерода при равновесии. ...

Исходя из величин свободной энергии реакции, рассчитаны значения логарифмов константы равновесия и самой константы для температур от 1000 до 2400 К. Для температур, начиная с 1400 К, приведены равновесные упругости паров магния, которые рассчитаны исходя из соотношения:

$$\lg K_p = \lg P_{Mg} + \lg P_{CO} = 2 \lg P_{Mg}. \quad \{2.2\}$$

Указанные величины представлены в табл. 193 (воспроизведена под номером 9. – *Авт.*). При 2127 К (1854 °С) парциальные давления СО и паров Mg равны одной атмосфере ($\lg K_p = 0$).

Таблица 9

Свободная энергия и константа равновесия реакции $MgO + C \leftrightarrow Mg + CO$

Температура		ΔH	ΔF°	$\lg K_p$	K_p	P_{Mg} мм рт. ст.
К	°С					
1000	727	119050	70150	-15.3	5.0×10^{-16}	—
1100	827	118890	65270	-13.0	1.0×10^{-13}	—
1200	927	118700	60400	-11.0	1.0×10^{-11}	—
1300	1027	118510	55550	-9.35	4.47×10^{-10}	—
1400	1127	149750	50670	-7.92	1.20×10^{-8}	0.084
1500	1227	149284	43629	-6.36	4.37×10^{-7}	0.51
1600	1327	148800	36580	-5.00	1.0×10^{-5}	2.40
1700	1427	148311	29700	-3.82	1.51×10^{-4}	9.35
1800	1527	147810	22610	-2.75	1.78×10^{-3}	32.06
1900	1627	147286	15722	-1.81	1.55×10^{-2}	94.62
2000	1727	146760	8760	-0.96	0.11	251.8
2100	1827	146221	1789	-0.19	0.65	610.9
2200	1927	145670	-4990	0.50	3.16	1074
2300	2027	145110	-11843	1.13	13.49	2793
2400	2127	145540	-18630	1.70	50.12	5383

Экспериментальное определение констант равновесия в системе окись магния – углерод впервые было выполнено А.И. Леоновым, применившим для этой цели метод измерения равновесных давлений газовой фазы при помощи электромагнитных весов. Для вычисления $\lg K_p$ на основе экспериментальных данных А.И. Леонов предложил уравнение:

$$\lg K_p = -34120/T + 16.60. \quad \{2.3\}$$

Полученное из уравнения значение $\lg K_p = 0$ соответствует температуре 2060 К (1787 °С). Эта величина ниже расчетной на 67 °С.

Изменение температуры равновесия суммарной реакции в зависимости от парциального давления газообразных участников удобно определять графическим путем. Соответствующая диаграмма представлена на рис. 107 (воспроизведен под номером 17. – *Авт.*).

Для того чтобы представленные на рис. 17 кривые были сопоставимы, свободные энергии реакций рассчитаны на 1 моль кислорода при давлении в 1 ат. Поэтому при алгебраическом суммировании реакций моли кислорода исключаются и при вычислении коэффициента, стоящего перед выражением $RT \ln P$ не учитываются.

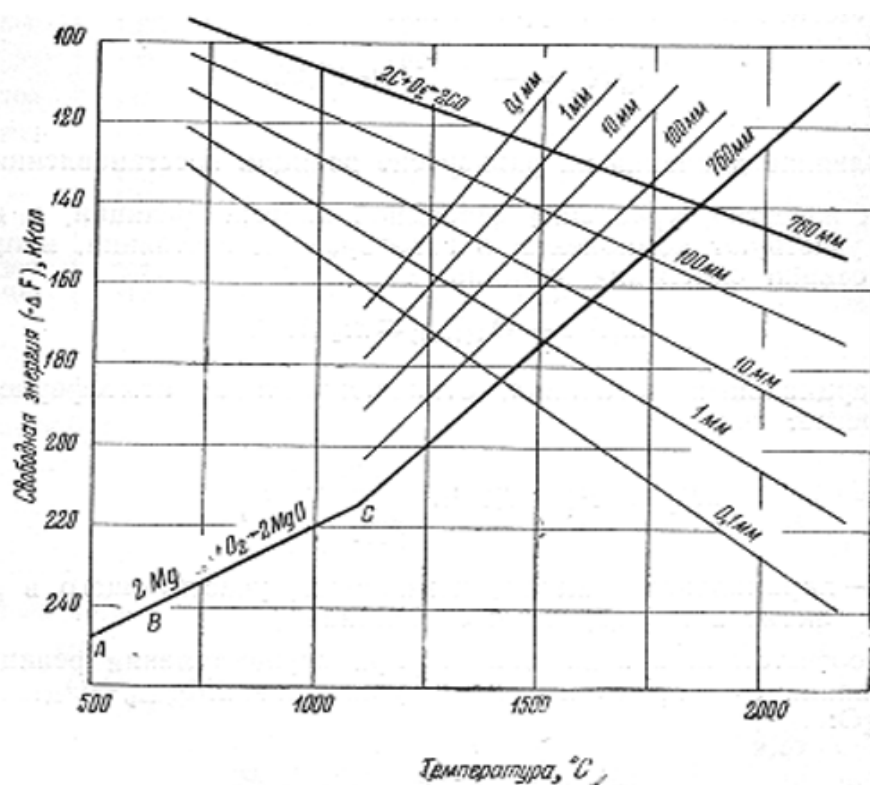


Рис. 17. Диаграмма для определения температуры равновесия реакции $\text{MgO} + \text{C} \leftrightarrow \text{Mg} + \text{CO}$ при различных парциальных давлениях газообразных участников реакции [321].

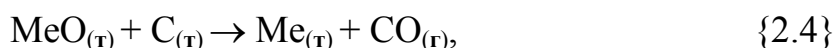
Из диаграммы (рис. 17) вытекает, что равновесие реакции восстановления окиси магния углеродом при парциальном давлении газообразных участников реакции в 1 мм рт. ст. наступает при 1270 °С, а при парциальном давлении в 0.1 мм рт. ст. – при 1130 °С, т.е. на 600–700 °С ниже, чем при парциальном давлении в 1 ат (температура равновесия 1854 °С).

Осуществление процесса восстановления окиси магния углеродом при пониженных давлениях и температурах порядка 1200–1400 °С представляет практический интерес, так как понижение давления способствует торможению обратной реакции окисления магниевых паров окисью углерода» [321, с. 397–403].

Таким образом, процесс углетермического восстановления оксида магния показывает возможность получения металла при пониженных температурах за счет его механического удаления из реакционной зоны и снижения парциального давления газообразного участника реакции – магния.

Однако получение металла при пониженных температурах оказывается возможным не только при удалении из реакционной зоны парообразного металла, но и при снижении парциального давления другого газообразного участника реакции – оксида углерода.

Дело в том, что твердым углеродом восстанавливаются оксиды металлов не только в твердой фазе по реакции:



относящейся к типу 6 класса III, но и оксиды металлов в шлаковом расплаве по реакции:



относящейся к типу 5 класса II, которая также может именоваться реакцией прямого восстановления.

Отсюда возникает вопрос: можно ли в процессе восстановительной плавки, описываемой реакцией {2.5}, смещать равновесие химической системы за счет удаления из реакционной зоны оксида углерода.

Для ответа следует вспомнить классификацию восстановительных процессов, рассмотренную в разделе 1.1. О реакциях пятого типа, к которым относится реакция {2.5}, сказано, что соприкосновение исходных веществ, находящихся в твердом и жидком состоянии, является достаточным для их химического взаимодействия, при этом течению реакции способствует удаление продукта реакции с поверхности раздела фаз.

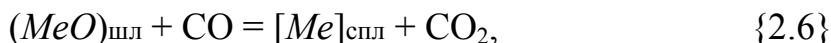
Если по мнению большинства металлургов, при взаимодействии твердых фаз в реакции {2.4}, относящейся к типу 6 класса III, участие промежуточной газофазной реакции {1.9} имеет решающее значение, то, по мнению автора, описывать взаимодействие жидкой и твердой фаз, протекающее по реакции {2.5}, относящейся к типу 5 класса II, исключительно за счет участия газовой фазы (оксида углерода или водорода) совсем не обязательно.

В самом деле, если твердофазная восстановительная реакция {2.4} протекает с участием газообразного восстановителя – оксида углерода, – то любые попытки объяснить механизм протекания реакции {2.5} между твердым углеродом и жидким оксидом металла через участие оксида углерода представляются совершенно необоснованными, так как реакция Т+Ж вполне осуществима и без участия промежуточных газообразных соединений.

Тем не менее, в монографиях по теории металлургических процессов [5, 51, 54, 76, 198, 212, 229, 230, 305, 341] ни термодинамика, ни механизм «прямого» протекания реакции {2.5} без участия промежуточной газовой фазы

вообще не рассматриваются. Так, например, в монографии А.Н. Вольского и Е.М. Сергиевской восстановление оксидов металлов из жидкого шлака описывается только с участием оксида углерода.

«Реакция восстановления оксида металла, растворенного в шлаке, напишется следующим образом:



где $(MeO)_{\text{шл}}$ – концентрация, точнее активность MeO в шлаке;

$[Me]_{\text{спл}}$ – концентрация (активность) Me в сплаве.

Константа равновесия

$$Kp = \frac{P_{Me}P_{CO_2}}{P_{MeO}P_{CO}}. \quad \{2.7\}$$

В этом уравнении P_{Me} и P_{MeO} являются функциями концентраций (активностей) Me и MeO в растворах и выражаются следующим образом:

$$P_{MeO} = P^0_{MeO}\alpha_{MeO} = P^0_{MeO}f_{MeO}(MeO)_{\text{шл}}, \quad \{2.8\}$$

$$P_{Me} = P^0_{Me}\alpha_{Me} = P^0_{Me}f_{Me}(Me)_{\text{спл}}, \quad \{2.9\}$$

где α_{Me} и α_{MeO} – активность Me и MeO в соответствующих фазах; f – коэффициент активности.

Тогда

$$Kp = \frac{P^0_{Me}\alpha_{Me}P_{CO_2}}{P^0_{MeO}\alpha_{MeO}P_{CO}}. \quad \{2.10\}$$

Перенеся P^0_{MeO} и P^0_{Me} как постоянные величины в левую часть уравнения, получим

$$Kp \times \frac{P^0_{MeO}}{P^0_{Me}} = \frac{\alpha_{Me}}{\alpha_{MeO}} \times \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}; \quad Kp = \frac{\alpha_{Me}P_{CO_2}}{\alpha_{MeO}P_{CO}}, \quad \{2.11\}$$

откуда

$$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{1}{Kp} \times \frac{\alpha_{Me}}{\alpha_{MeO}}, \quad \{2.12\}$$

т.е. для разных соотношений $[Me]$ в сплаве и (MeO) в шлаке равновесное отношение P_{CO}/P_{CO_2} будет меняться при постоянной температуре. Чем меньше активность (концентрация) (MeO) в шлаке, тем больше равновесное соот

ношение PCO/PCO_2

Можно написать общее уравнение равновесия реакции восстановления окислов металлов из шлаков, учитывая растворимость металлов в сплавах. Для любого соотношения CO и CO_2 в газах

$$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{\alpha_{Me}^I}{K_1 \alpha_{Me}^I O} = \frac{\alpha_{Me}^{II}}{K_2 \alpha_{Me}^{II} O} = \dots = \frac{\alpha_{Me_i}}{K_i \alpha_{Me_i} O}. \quad \{2.13\}$$

Согласно этому уравнению, устанавливаются какие-то равновесные активности (концентрации) для каждого металла в сплаве и его окисла в шлаке. Это уравнение определяет распределение металлов между шлаковой и металлической фазами при восстановлении. Оно является уравнением равновесия между шлаковой и металлической фазами при восстановлении. ...

У металла с малым сродством к кислороду K_i – большая величина, и металл легко восстанавливается и концентрируется в металлической фазе. Таким образом, все металлы, имеющиеся в шлаке, в определенной степени переходят в сплав. Поэтому при восстановительных плавках руды или концентрата всегда получается черновой металл, загрязненный, хотя и в разной мере, примесями всех металлов, находящихся в шихте» [54, с. 207–209].

Приведенное в цитате из работы [54] объяснение процесса восстановления оксида металла из шлака оксидом углерода по реакции {2.6} вряд ли можно считать исчерпывающим, так как уравнения {2.7–2.13}, безупречные с точки зрения физической химии, фактически относятся к биреакционной системе {1.9}, которую, как уже сказано, совсем не обязательно применять для описания взаимодействия твердого и жидкого веществ. Вполне естественно, что уравнения системы {1.9} могут применяться для характеристики восстановительных процессов, протекающих, например в доменной печи, где установить пространственное соотношение оксида металла, восстановленного металла, а также оксида и диоксида углерода в каждый конкретный момент не представляется возможным.

Но если в ванне руднотермической печи с предварительно наведенным расплавом фторидов (криолита, плавикового шпата), создать такие условия взаимодействия, при которых оксид металла полностью растворен в расплаве, а восстановитель спокойно «плавает» на поверхности расплава, то зона протекания реакции {2.5} будет располагаться только у поверхности расплава на границе раздела фаз твердый углерод – шлаковый расплав.

В этом случае при взаимодействии углерода с оксидом металла как $T+Ж$ по реакции {2.5}, степень извлечения металла из шлакового расплава определяется равновесием:



где $(MeO)_{шл}$ – концентрация, точнее активность MeO в шлаке;

$[Me]_{\text{спл}}$ – концентрация (активность) Me в сплаве.
 Константа равновесия в этом случае определяется уравнением:

$$Kp = \frac{P_{\text{Me}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{MeO}}} , \quad \{2.15\}$$

то есть, зависит от активности оксида металла в шлаке, активности металла в сплаве и парциального давления оксида углерода.

Но что же будет в том случае, когда восстановленный металл сразу осаждается из реакционной зоны на подину ванны (или вообще выпускается из печи), а оксид углерода мгновенно сгорает над шлаковым расплавом и даже в газоходе, так что образующийся диоксид углерода просто не может взаимодействовать с твердым углеродом по реакции Будуара?

Совершенно очевидно, что в этом случае процесс восстановления оксида металла из расплава галогенида не может быть описан ни уравнением {2.6}, ни реакционной системой {1.9} в целом. Более того, для описания реакции {2.5} в этом случае не пригодны и уравнения {2.14} и {2.15} – парциальное давление оксида углерода всегда будет значительно меньше 1 ат.

Подобный подход к определению реакционной зоны в руднотермической печи является вполне естественным, так как место взаимодействия реагирующих веществ часто оказывает решающее влияние на весь процесс, осуществляемый в металлургическом агрегате. В качестве примера можно привести дискуссию о месте и характере окисления сульфидов воздушным дутьем в процессе конвертирования штейнов. Вот как это описано в монографии Л.М. Шалыгина «Конвертерный передел в цветной металлургии» [360].

«При рассмотрении условий поступления воздуха в штейновую ванну Х.К. Аветисян исходит из того, что количество кислорода, поступающего с дутьем в конвертер в каждый момент времени, ничтожно мало по сравнению с количеством сульфидов, подлежащих окислению. Из этого Х.К. Аветисян делает вывод о том, что процесс продувки штейнов идет при большом недостатке кислорода и при избытке сульфидов. Такого же мнения придерживается А.А. Цейдлер и ряд других авторов.

Однако это было бы справедливым в том случае, если бы дутье равномерно распределялось по всему объему сульфидного расплава. Но, как показывают наблюдения, расчеты и опыты на моделях, дутье в штейновой ванне вступает в соприкосновение не со всем объемом расплава, а с ограниченной его частью, примыкающей непосредственно к фурмам. Кроме того, характер поступления воздуха в расплав ничего общего не имеет с цепочкой пузырьков воздуха, проходящих через слой расплава, как это представляют некоторые авторы. ...

За счет высокой скорости воздушная струя разбивает примыкающие к ней слои жидкости и образует в глубине ванны активный окислительный факел, насыщенный мелкими брызгами сульфидов, имеющими весьма развитую ак

тивную поверхность, что обуславливает бурное и полное протекание реакций окисления. Следовательно, окисление сульфидов в конвертере происходит не в условиях недостатка кислорода, а, напротив, в условиях его местного избытка. ...

На рис 7 (воспроизведен под номером 18. – *Авт.*) представлена схема, иллюстрирующая механизм окисления и шлакообразования в конвертере.

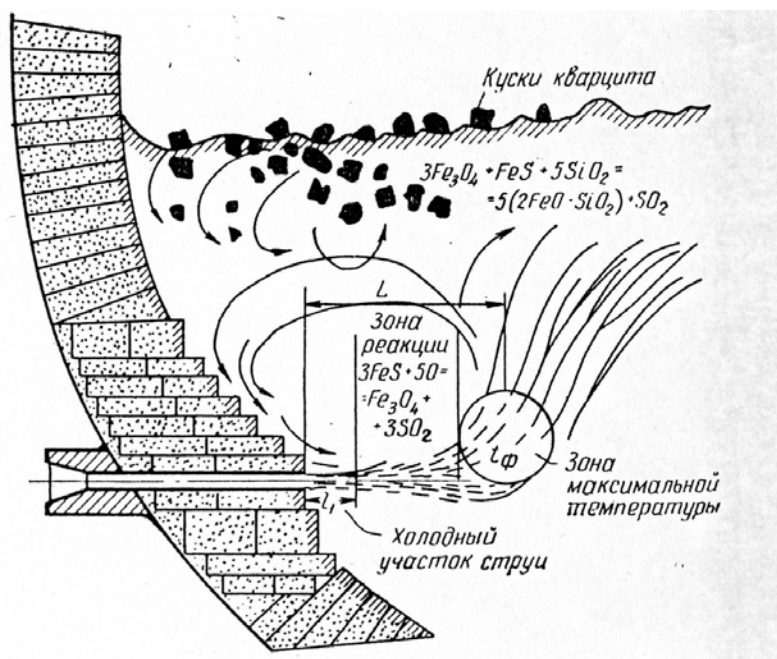


Рис. 18. Схема воздушной струи и распределение зон химических реакций в ванне конвертера [360].

Как видно из приведенной схемы, зоны окисления и шлакообразования в конвертере пространственно разобщены. Между дутьевым факелом и поверхностью ванны, на которую загружается кусковой кварцевый флюс, находится слой расплава, толщина которого достигает 0.6–1.0 м.

Малый удельный вес кусков кварцита (около 2.3) по сравнению со шлаком (около 4) и тем более со штейном (около 5) даже при бурном перемешивании ванны не позволяет кварцу проникнуть в глубину ванны. Поэтому процессы шлакообразования протекают практически на поверхности ванны, в условиях весьма несовершенного контакта реагирующих веществ. Вследствие такого механизма шлакообразования значительная часть магнетита оказывается невосстановленной и остается в конвертерном шлаке, повышая его удельный вес, вязкость и температуру плавления. Содержание магнетита в конвертерных шлаках доходит до 20–25%» [360, с. 21–26].

Таким образом, работа Л.М. Шалыгина наглядно показала, что точное определение реакционной зоны, то есть, места взаимодействия реагирующих веществ, позволяет изменить даже ставшие уже привычными представления о характере процессов в металлургическом агрегате и, главное, позволяет

управлять этими процессами.

С такой же позиции следует рассматривать и ванну печи, в которой протекает восстановление твердым углеродом оксида металла, растворенного в расплаве галогенидов. Если восстановитель (уголь, кокс, графит) плавает на поверхности расплава, то реакционная зона в этом случае находится только на границе раздела твердой и жидкой фаз, поэтому нельзя механически применять для описания процесса реакцию схему {1.9}, разработанную для твердых реагентов. Восстановленный металл опускается из реакционной зоны на подину, а образующийся оксид углерода мгновенно покидает расплав и сгорает над его поверхностью, так что продукты реакции полностью выводятся из реакционной зоны (рис. 19).

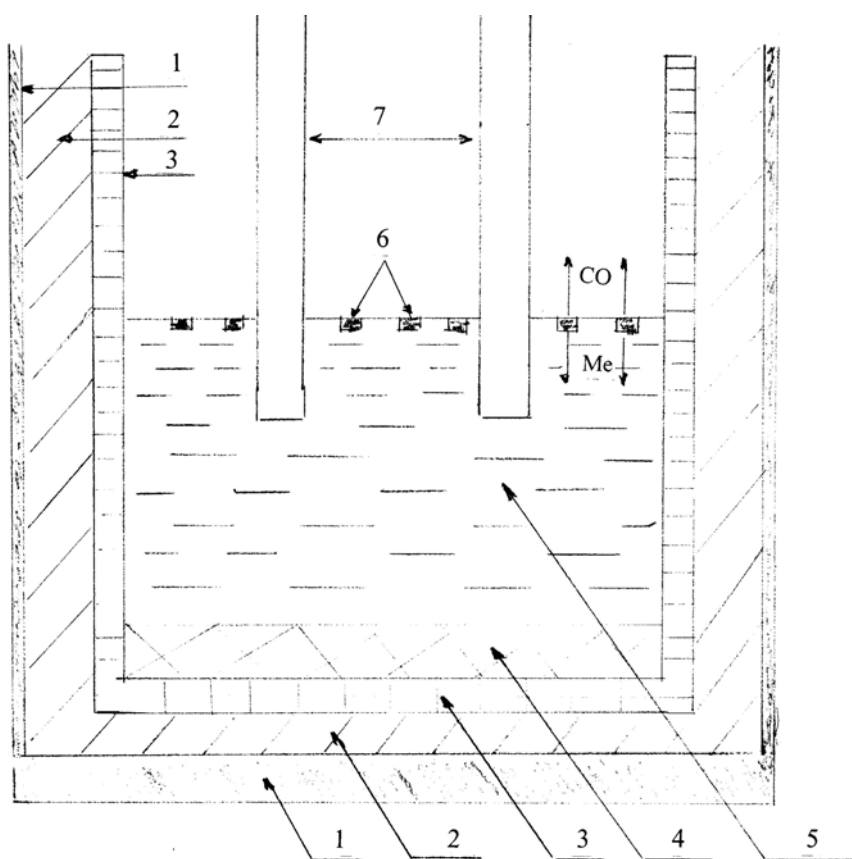


Рис. 19. Принципиальная схема восстановления твердым углеродом оксида металла, растворенного в расплаве галогенидов, в руднотермической печи.

1 – металлический кожух ванны; 2 – магнезитовая футеровка ванны; 3 – угольная футеровка ванны; 4 – восстановленный металл на подине печи; 5 – расплав галогенида с растворенным оксидом металла; 6 – твердый углеродистый восстановитель; 7 – электроды.
(Me – восстановленный металл, CO – горящий оксид углерода).

По аналогии с доводами Л.М. Шалыгина можно сказать так: многолетние наблюдения в лабораторных и промышленных условиях позволили сделать вывод, что оксид углерода, горящий над зеркалом расплава, и восстановленный металл на подине печи, отделенный от газовой фазы слоем расплава, ни

как нельзя рассматривать как единую химическую систему. Также не могут быть признаны корректными и рассуждения о пузырьках CO, образующихся на поверхности твердого углеродистого восстановителя при его взаимодействии с CO₂, так как диоксид углерода отделен от расплава факелом горящего оксида углерода (рис. 20).



Рис. 20. При восстановлении хромовой руды из расплава плавикового шпата пламя горящего оксида углерода выбивается из ванны печи через экономайзеры в газоход.

Очевидно, что ни о каком равновесии по уравнению {2.15} нельзя говорить, и процесс восстановления будет идти практически до конца, поскольку описывающая его реакция {2.5} все время смещена вправо, прежде всего, за счет удаления оксида углерода.

Отсюда следует, что для процесса, описываемого реакцией {2.5} нельзя отождествлять температуру химического равновесия реакции с температурой начала взаимодействия между реагирующими веществами при атмосферном давлении, что, в свою очередь, означает возможность прямого восстановления оксидов металлов при пониженных температурах.

Для пояснения сказанного можно рассмотреть, например, реакцию восстановления оксида марганца твердым углеродом, описанную в работе [357].

«Процесс восстановления закиси марганца определяется реакцией:



$$\Delta G^{\circ} = 68.700 - 0.041T \text{ ккал.} \quad \{2.17\}$$

Расчет показывает, что температура начала реакции составляет 1420°C».

В работе [57] о реакции {2.16} говорится следующее.

«Изменение термодинамического потенциала реакции при давлении 1 ат может быть вычислено по следующему уравнению:

$$\Delta F^{\circ} = 68500 - 46.6T \text{ кал.} \quad \{2.18\}$$

При $\Delta F^{\circ} = 0$ реакция находится в равновесии, а восстановление марганца углеродом возможно лишь, если $\Delta F^{\circ} < 0$, т.е. для начала восстановления необходима температура около:

$$68500/46.6 = 1470 \text{ К (1200 }^{\circ}\text{C)}\gg. \quad \{2.19\}$$

Однако уравнения $\{2.17\}$ и $\{2.18\}$, описывающие зависимость термодинамического потенциала от температуры, справедливы только для замкнутой химической системы при атмосферном давлении. Если же система не является замкнутой, то течение реакции возможно и при температуре ниже 1470 К.

По этому поводу в ставшей уже классической монографии [233] сказано следующее:

«...высокие значения K_p и K_c указывают на благоприятные условия течения реакции, если же константы значительно меньше единицы, то это означает, что условия для получения веществ неблагоприятны. В последнем случае выход продуктов может быть увеличен, как известно, путем удаления из сферы реакции одного из продуктов, в частности газа, если он образуется; при этом равновесие системы будет непрерывно смещаться...

Из принципа Ле-Шателье (1885 г) следует, что величина общего давления системы не влияет на положение равновесия, если число молей газа в обеих частях уравнения одинаково. Если же число молей неодинаково, то повышение общего давления системы приведет к смещению равновесия в сторону образования меньшего числа молекул и наоборот» [233, с. 8].

Например, для реакции восстановления оксида железа водородом:



изменение термодинамического потенциала реакции рассчитывается по эмпирическому уравнению из работы [201]:

$$\Delta G^{\circ}_T = 3150 - 1.85 T \text{ кал,} \quad \{2.21\}$$

которое для значения $\Delta G^{\circ}_T = 0$ дает температуру химического равновесия реакции $\{2.20\}$, равную 1700 К.

Для реакции $\{2.20\}$ константа равновесия определяется из уравнения :

$$\Delta G^{\circ}_T = -4.575T \lg K_p, \quad \{2.22\}$$

или рассчитывается через парциальные давления участвующих в реакции газов – водорода и паров воды:

$$Kp = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{1-X}{X} \quad \{2.23\}$$

При температуре 1700 К изменения термодинамического потенциала реакции не происходит: $\Delta G_T^\circ = 0$, $\lg Kp = 0$, $Kp = 1$. То есть, в равновесной замкнутой химической системе содержится 50% водорода и 50% воды.

В табл. 10 приведены рассчитанные автором термодинамические параметры равновесной химической системы $FeO + H_2 \leftrightarrow Fe + H_2O$ при различных температурах.

Таблица 10

Термодинамические параметры химической системы $FeO + H_2 \leftrightarrow Fe + H_2O$

T, К	ΔG_T° , ккал	$\lg Kp$	Kp	Содержание H_2 , об.%
900	+1.485	-0.3610	0.43	69.9
1000	+1.300	-0.2845	0.52	65.8
1100	+1.115	-0.2218	0.60	62.5
1200	+0.930	-0.1696	0.68	59.5
1300	+0.745	-0.1254	0.75	57.1
1400	+0.560	-0.0875	0.82	54.9
1500	+0.375	-0.0547	0.88	53.2
1600	+0.190	-0.0260	0.94	51.5
1700	+0.005	-0.0006	1.00	50.0
1800	-0.180	+0.0219	1.05	48.7

Воспользовавшись приведенными в табл. 10 данными можно выяснить, что произойдет с рассматриваемой системой при температуре 1000 К. Значение термодинамического потенциала ΔG_T° станет равным +1.3 ккал, но восстановление оксида железа водородом по-прежнему будет иметь место, только равновесие в замкнутой системе сместится влево, так что в ней будет содержаться 65.8% водорода и 34.2% паров воды.

При $\Delta G_T^\circ = 0$ восстановление оксида железа происходит на 50%, а при $G_T^\circ = +1.3$ – только на 34.2%. Повышение температуры реакции приводит к смещению химического равновесия этой реакции вправо и, таким образом, повышается степень восстановления оксида железа независимо от значения термодинамического потенциала: $\Delta G_T^\circ > 0$ или $\Delta G_T^\circ < 0$. И конечно же, никак нельзя говорить, что восстановление начнется только при $\Delta G_T^\circ = 0$, т.е. при температуре 1700 К.

Но и при температуре 1000 К данную химическую реакцию можно «заставить» обеспечивать более высокую степень восстановления, если, используя принцип Ле-Шателье, смещать равновесие реакции вправо. Это достигается весьма простым способом – выводом неконденсированного продукта реакции (паров воды) из химической системы. Таким путем осуществляется

промышленная металлизация железорудных окатышей водородом в шахтных печах при температуре 1100 К [328].

Все сказанное в отношении восстановления оксида железа водородом по реакции {2.20} имеет самое непосредственное отношение и к восстановлению оксида марганца твердым углеродом по реакции {2.16}. Восстановление оксида марганца будет происходить не только при температуре 1470 К и выше, но и при более низких температурах. Можно рассчитать, что произойдет с рассматриваемой системой, например, при 1373 К.

$$\Delta G^{\circ}_T = 68700 - 41 \times 1373 \quad \{2.24\}$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -4.575 \times 1373 \lg Kp, \quad \{2.25\}$$

отсюда $\lg Kp = -1.975$, $Kp = 0.01$. Парциальное давление оксида углерода в равновесной химической системе при 1373 К составит 0.01 атм. Отсюда следует, что для протекания реакции восстановления необходимо, чтобы оксид углерода имел концентрацию менее одного процента.

Для осуществления реакции при температуре ниже 1470 К необходимо постоянно удалять оксид углерода из зоны реакции. Это условие соблюдается при восстановлении оксида марганца, растворенного в расплаве плавикового шпата, твердым углеродом, плавающим на поверхности расплава – оксид углерода мгновенно покидает зону реакции, сгорая над расплавом. Но при восстановлении марганца ($T_{пл}=1257^{\circ}\text{C}$) из его оксида ($T_{пл}=1875^{\circ}\text{C}$), растворенного в расплаве фторида кальция, ($T_{пл}=1418^{\circ}\text{C}$), температура процесса всегда будет выше, чем температура равновесия реакции восстановления (1470 К). В промышленных условиях (доменные и ферросплавные печи) восстановление оксида марганца также происходит при температуре, превышающей равновесную (1470 К).

Однако для некоторых металлов температура равновесия реакции восстановления значительно выше и температуры плавления металла, и температуры плавления используемого фторида, и температуры процесса. Например, температура плавления алюминия 660°C , чистого криолита – 1012°C , а температура расплава в алюминиевом электролизере – $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ [2].

В то же время, для процесса восстановления оксида алюминия углеродом по реакции:



изменение термодинамического потенциала составляет [62]:

$$\Delta G^{\circ}_T = 321519 - 139.81T \text{ кал}, \quad \{2.27\}$$

отсюда $\Delta G^{\circ}_T < 0$ и, соответственно, $Kp > 1$ при $T > 2299 \text{ К}$.

Тем не менее, восстановление оксида алюминия углеродом возможно и при температуре, значительно меньшей, чем 2299 К. Например при темпера-

туре 1773 К изменение термодинамического потенциала реакции {2.26} составит:

$$\Delta G^{\circ}_T = 321519 - 139.81 \times 1773, \quad \{2.28\}$$

или
$$\Delta G^{\circ}_T = -4.575 \times 1773 \lg Kp, \quad \{2.29\}$$

откуда $\lg Kp = -9$, а $Kp = 10^{-9}$. Поскольку значение константы равновесия совпадает с кубом парциального давления оксида углерода ($Kp = P^3_{CO}$), то равновесное давление СО при 1773 К составляет 10^{-3} или 0.001 ат.

Следовательно, процесс восстановления оксида алюминия можно осуществить и при температуре 1773 К, если концентрацию оксида углерода в зоне реакции снизить до величины менее 0.1%. При получении алюминия температура криолит-глиноземного расплава не превышает 1000 °С, но температура раскаленного до белого свечения анода, который служит восстановителем, естественно, значительно выше.

Для реакции восстановления кремнезема твердым углеродом:



по данным работы [62] изменение термодинамического потенциала Гиббса может быть рассчитано по уравнению:

$$\Delta G^{\circ}_T = 174300 - 90.6T \text{ кал}, \quad \{2.31\}$$

отсюда $\Delta G^{\circ}_T = 0$, а $Kp = 1$ при 1923 К.

При температуре 1773 К значение ΔG°_T равно 13 667 кал, следовательно $\lg Kp = -1.68$, а $Kp = 0.02$. Поскольку значение константы равновесия совпадает с квадратом парциального давления оксида углерода ($Kp = P^2_{CO}$), то равновесное давление СО при 1773 К составляет 0.144 ат или 14.4%.

Таким образом, при углетермическом восстановлении оксидов металлов, растворенных в расплаве фторидов, равновесие реакции {2.5} постоянно смещается в сторону образования металла и оксида углерода за счет непрерывного вывода последних из реакционной зоны. Такая технология восстановительной электроплавки, во-первых, открывает возможность низкотемпературного углетермического восстановления оксидов металлов, во-вторых, создает условия для полного извлечения металлов из галогенидного расплава в сплав [122, 126, 149].

Кроме того, такая технология открывает перспективы для металлотермического восстановления оксидов металлов из их раствора в расплаве фторидов, хотя этот процесс давно известен. Вот как его описывают А.И. Беляев и Е.И. Хазанов в своей монографии «Специальный курс электрометаллургии алюминия» [29], изданной еще в 1937 г.

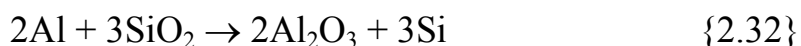
«Производство алюминиевых сплавов непосредственно в электролитной ванне можно осуществить двумя способами:

1) введением в ванну необходимого количества того металла, с которым требуется получить сплав алюминия и

2) одновременным электролизом смеси окислов металлов или других соединений в расплавленном электролите.

Способ получения силумина путем электролиза смеси глинозема и каолина изучался Московским филиалом ВАМИ в 1935 г и прошел стадию заводской проверки на ДАЗ. Способ этот заключается в том, что в электролит загружают смесь глинозема и каолина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), просушенного при температуре порядка 600–800 °С для удаления гигроскопической и гидратной влаги. Как показал опыт, только 50% Si переходит в сплав, а 50% удаляется в виде летучих продуктов в процессе электролиза. Поэтому количество каолина в шихте берется с таким расчетом, чтобы содержание в ней кремния на 50% превышало количество Si, необходимое для получения 12–13% силумина. ...

Так как растворимость SiO_2 все же сравнительно невелика, то значительное количество кремнезема погружается на подину ванны, где происходит следующий алюмотермический процесс



с образованием кремния, поступающего в алюминий» [29, с. 245–250].

Помимо получения силумина, авторы работы [29] описали еще алюмотермическое восстановление из расплава криолита оксидов титана, марганца и меди, хотя и высказали предположение, что выделение титана из его оксида происходит электролитическим путем.

Спустя почти 60 лет опыты по получению силумина непосредственно в электролизере были повторены в лаборатории Богословского алюминиевого завода (г. Краснотуринск) с одним лишь отличием: вместо каолина в шихту применяли золу ТЭЦ после сжигания бурых углей, содержащую около 49% SiO_2 и более 35% Al_2O_3 . [249, 250].

В получении силумина нет ничего удивительного, так как оксид кремния, растворенный в расплаве криолита, легко может быть восстановлен металлическим алюминием, поскольку алюминий является весьма эффективным восстановителем практически для всех оксидов, кроме, естественно, оксидов кальция, магния и бария.

Все оксиды металлов по степени своего сродства к кислороду, или по прочности связи с кислородом, или по величине теплоты образования ΔH_{298}° , или по величине изменения свободной энергии образования ΔG_{298}° могут быть расположены в ряд постепенного возрастания указанных величин, если в качестве единицы измерения этих величин принять значение, относящееся к одному моллю кислорода (ккал/моль O_2). Величины теплот образования различных оксидов, взятые из работы [233] и пересчитанные автором к одному моллю кислорода [126], представлены в табл. 11.

Таблица 11.

Значения теплоты образования оксидов металлов

Оксид металла	Теплота образования ΔH°_{298} ккал/моль O_2	Оксид металла	Теплота образования ΔH°_{298} ккал/моль O_2
Ag_2O	14.6	Cr_2O_3	180.0
CuO	74.2	Nb_2O_5	181.6
Bi_2O_3	90.9	MnO	184.0
As_2O_3	104.1	ZnO	187.6
PbO	104.9	Ta_2O_5	195.6
Sb_2O_3	112.8	SiO_2	217.6
CoO	114.2	TiO_2	225.8
NiO	115.0	Al_2O_3	253.2
MoO_3	118.7	ZrO_2	263.1
FeO	126.4	BaO	264.6
SnO_2	138.8	MgO	286.7
P_2O_5	146.3	BeO	290.8
V_2O_5	148.0	CaO	303.2

О том, что каждый последующий металл в представленном ряду является восстановителем для всех предыдущих оксидов металлов хорошо известно практикам, так как на этой последовательности основаны, в частности, реакции раскисления стали.

Однако условия металлотермического восстановления оксидов металлов, растворенным в расплаве галогенидов щелочных и (или) щелочноземельных металлов, впервые целенаправленно изучались автором с коллегами при восстановлении марганцевого концентрата [96, 100, 126]. Дальнейшие исследования, проведенные при восстановлении никелевого огарка, растворенного в расплаве плавикового шпата, показали, в частности, возможность избирательного углетермического восстановления никеля и железа [113, 126].

В этой связи заслуживает определенного внимания патент В.С. Александровского и В.М. Сизякова, в котором описывается восстановление оксида скандия, растворенного в расплаве галогенидов, алюминием и магнием [7]. Особенность этого патента заключается в том, что в нем, в отличие, например, от работ [29, 249, 250, 274] нет никакого упоминания ни об электролизе, ни об электролизерах.

«Получение скандийсодержащей лигатуры осуществляют металлотермическим восстановлением оксидов скандия в галогенидных расплавах, при этом восстановлению подвергают 30–75%-ный концентрат оксида скандия, а в качестве восстановителя используют сплав алюминия с магнием, содержащий 15–30% магния. Изобретение позволяет осуществить использование сплава алюминия с магнием в качестве восстановителя, что увеличивает извлечение скандия в лигатуру (до 85%), при этом применение концентрата с пониженным содержанием оксида скандия снижает стоимость получаемой лигатуры (на 30–50%)».

Появление работы [7] означает, по мнению автора, что разрабатываемые им с коллегами с 1987 г [94] и впервые опубликованные в 1991 г [96] идеи о перспективности процесса восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве галогенидов, находят своих сторонников.

Что же касается изложенных в настоящем разделе доводов в пользу углетермического восстановления оксида алюминия в промышленных электролизерах, то они легко проверяются экспериментальным путем. В частности, способ получения силумина в электролизере, описанный в работах [249, 250], был воспроизведен автором в печи переменного тока (раздел 3.5). В результате из расплава криолита был получен силумин следующего химического состава (% мас.): Al – 89.0; Si – 8.7; Fe – 2.0; C – 0.3 [135].

Для окончательного решения вопроса о получении алюминия требуется в промышленных условиях применить в электролизере вместо криолита чистый фторид натрия [174]. Образование алюминия при полном отсутствии в электролите фторида алюминия AlF_3 положит конец более, чем столетнему господству представлений о восстановлении алюминия, как о чисто электрохимическом процессе.

2.5. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

Как уже установлено в предыдущих разделах, процесс углетермического восстановления оксидов металлов, растворенных в галогенидных расплавах, необходимо осуществлять с учетом физико-химических особенностей таких расплавов. Способность расплавов криолита и плавикового шпата растворять все без исключения оксиды металлов не позволяет использовать стандартные огнеупоры на основе оксидов магнезия, хрома, алюминия, кремния и т.п. для футеровки алюминиевых электролизеров и кристаллизаторов электрошлаковых печей.

Для работы с расплавами на основе криолита электролитические ванны футеруются угольными блоками и подовой массой (рис. 21) [267]. Такая же углеродистая футеровка применяется в руднотермических печах для производства электроплавленных флюсов на основе плавикового шпата, используемых для внепечной обработки стали (рис. 22) [62].

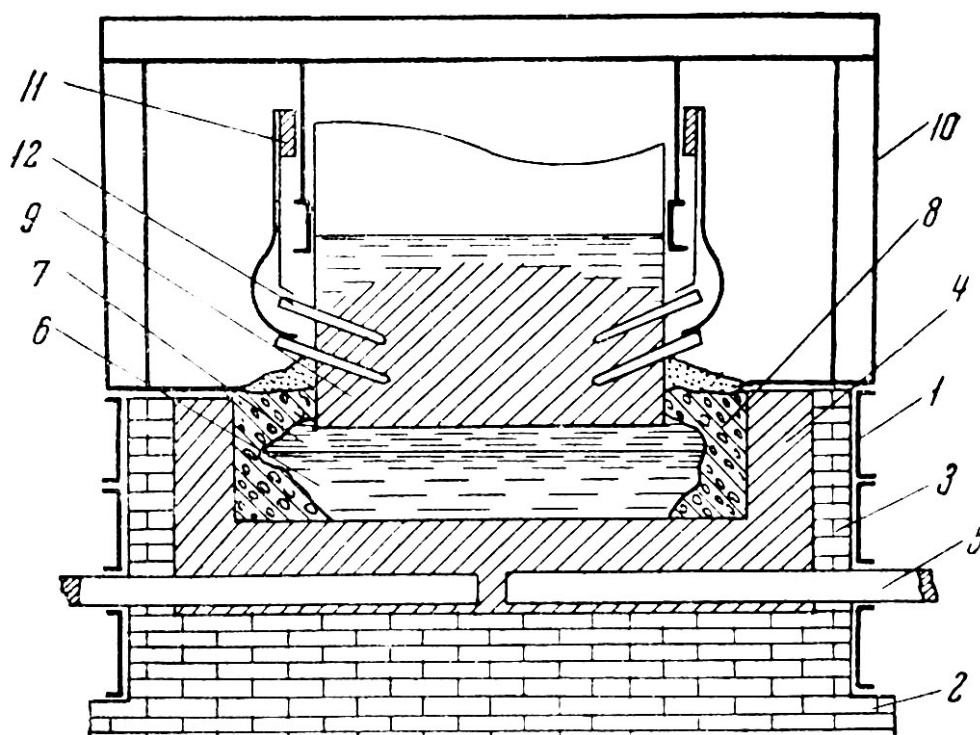


Рис. 21. Схематический поперечный разрез ванны электролизера [267].

1 — кожух ванны; 2 — цоколь; 3 — теплоизоляция; 4 — угольная футеровка; 5 — катодные стержни; 6 — расплавленный алюминий; 7 — электролит; 8 — гарниссаж; 9 — анод; 10 — несущая конструкция; 11 — анодные шины; 12 — штыри.

При электрошлаковом переплаве стали для избежания науглероживания расплавленного металла при контакте с угольными блоками, последние не применяются для футеровки, поэтому кристаллизатор печи ЭШП представляет собой водоохлаждаемый металлический кожух, защищенный гарниссажем (рис. 23) [287].

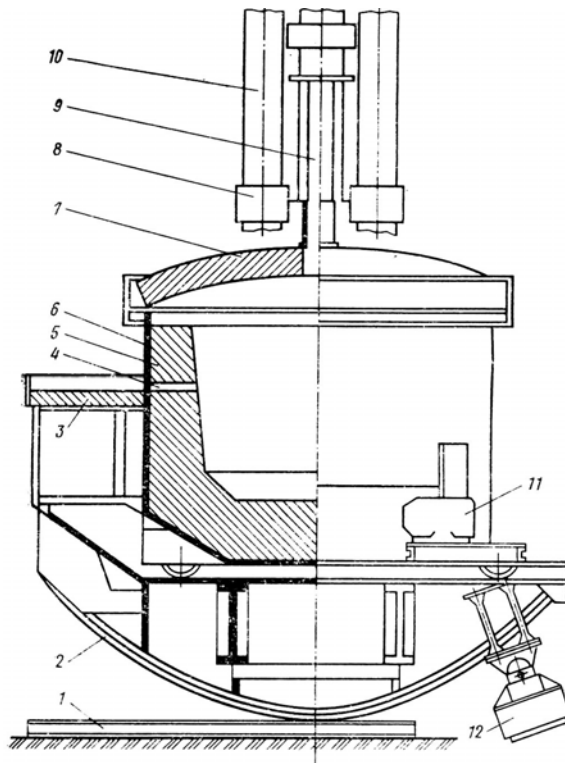


Рис 22. Трехэлектродная флюсоплавильная печь ОКБ-6063 [62].

1 – основная балка; 2 – люлька; 3 – сливной желоб; 4 – летка; 5 – угольная футеровка; 6 – кожух печи; 7 – свод; 8 – электрододержатель; 9 – стойка; 10 – электрод; 11 – механизм перемещения ванны; 12 – гидропривод наклона печи.

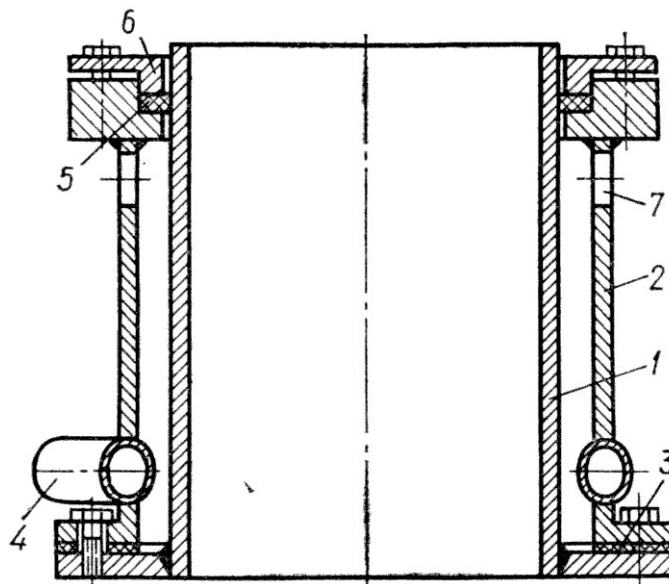


Рис 23. Схема кристаллизатора закрытого типа [287].

1 – кокиль; 2 – кожух; 3 – нижнее уплотнение; 4 – подводящий патрубок; 5 – верхнее уплотнение; 6 – уплотняющее кольцо; 7 – отверстие сливного патрубка.

Главной частью закрытого кристаллизатора является кокиль, снаружи охлажденный кожухом. В зазоре между кожухом и кокилем протекает вода, поэтому в процессе электрошлакового переплава внутренняя поверхность кокиля покрывается коркой гарниссажа.

В экспериментах, проведенных автором, использовались лабораторные и опытные печи футерованные угольными блоками или подовой массой. В полупромышленных опытах применялись серийные руднотермические флюсоплавильные печи, футерованные угольными блоками. При проведении промышленных плавов в дуговых сталеплавильных электропечах, выкатная ванна печи заменялась изготовленным по специальному проекту водоохлаждаемым металлическим кожухом (описание печей приведено в соответствующих разделах при описании экспериментов).

Однако для успешного осуществления восстановительной электроплавки очевидной необходимостью является также применение целого ряда приемов, ранее разработанных металлургами для восстановительных процессов. К таким приемам следует в первую очередь отнести предварительный нагрев шихты с частичным восстановлением оксидов и ее последующую загрузку непосредственно в шлаковую ванну.

В XX веке отечественными металлургами был создан целый ряд внедоменных агрегатов, реализующих различные процессы восстановления железа, основанные на использовании электрической энергии или тепловой энергии угля. Наиболее характерные способы, реализованные в полупромышленном масштабе, рассмотрены ниже.

Установка В.П. Ремина, запатентованная в 1941 г [282], изображена на рис. 24, который вместе с описанием способа получения литого железа и стали из рудо-флюсового расплава в электропечи заимствован из работы [234]. Установка состояла из двух частей: «глетчера» – наклонного пода, предназначенного для подачи шихты, ее нагрева за счет тепла отходящих из электропечи газов, частичного восстановления и плавления, и дуговой электропечи с трансформатором (550 кВА, 120–267 В), тремя электродами диаметром 300 мм и футерованной магнезитом ванной площадью 25 м². Шихтовые материалы, состоящие из руды, флюса и восстановителя, после их дробления и отсева через систему транспортеров подавались в печные бункеры. Рудо-флюсовая смесь через контейнер и питатель 4 поступала в камеру подготовки 8 на наклонную плоскость – «глетчер». Далее с помощью пневматических толкателей 6 и благодаря подплавлению за счет тепла электроподовых нагревателей 7 она должна была непрерывно скользить к заднему откосу ванны печи. Над наклонным подом был установлен кессон 8 со щелевидными отверстиями, через которые подавался воздух для сжигания поступающего из ванны печи газа с целью нагрева шихты. Кроме того, отходящие из печи газы должны были частично восстанавливать оксиды железа. Время пребывания шихты в камере подготовки на «глетчере» не превышало 20 мин. За это время она должна была размягчаться и плавиться у заднего откоса восстанови

тельной камеры 1 за счет избыточного тепла жидкого расплава и ближайшей к откосу электрической дуги.

Процесс восстановления начинался после накопления некоторого количества жидкого расплава, на поверхность которого из контейнера через устройство 2 сначала подавались небольшие порции восстановителя, а затем по мере накопления расплава подача восстановителя увеличивалась и процесс восстановления интенсифицировался. Во время накопления расплава восстанавливалось 20–30% железа, основная масса его восстанавливалась в течение 3–4 час после подачи последней порции шихты.

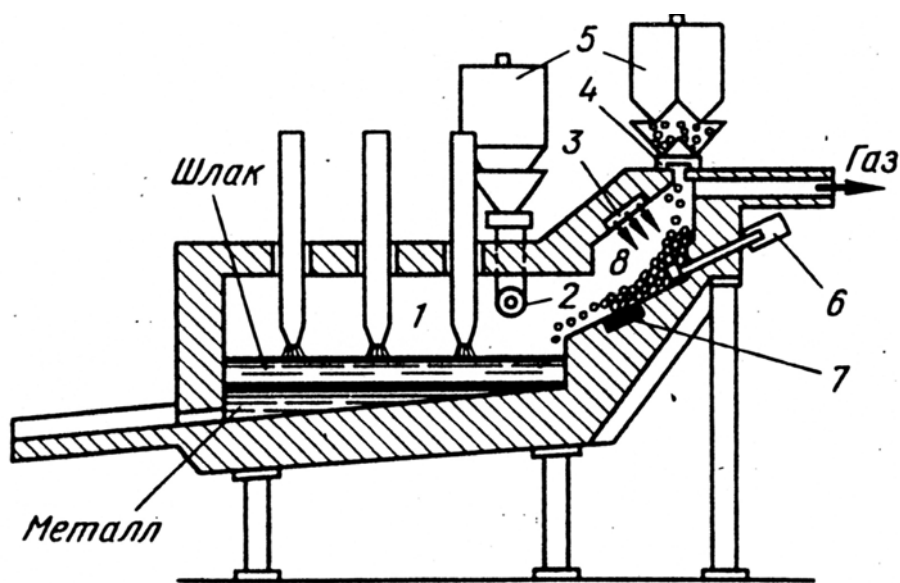


Рис. 24. Схема электропечи для получения железа из руды по методу В.П. Ремина [234].

1 – камера восстановления; 2 – устройство для подачи восстановителя; 3 – кессон для подачи воздуха; 4 – питатели; 5 – контейнеры; 6 – пневматический толкатель; 7 – подовый электронагреватель шихты; 8 – камера подготовки.

Электропечь работала при напряжении на электродах 267 В, часовой расход электроэнергии достигал 4800 кВт.ч. В качестве шихтовых материалов применялись ниже-ангарская руда, содержащая 54% железа в кусках крупностью – 50 мм, известь и полукокс из газовых углей крупностью – 30 мм с содержанием золы около 7%, серы – 0.4%. За два года работы было проведено около 500 плавов и получено 4000 тонн металла, конечный состав металла и шлака изменялся в следующих пределах (% мас.): С – 0.05–0.5; Р – 0.005–0.018; S – 0.02–0.04; Si и Mn – следы; FeO – 10–20; SiO₂ – 15–20; CaO – 40–50; MgO – 8–10.

В процессе проведения плавов были получены следующие технико-экономические показатели на производство 1 т металла: расход руды – 2.2 т; извести – 0.64 т; полукокса 0.4 т; электроэнергии – 3500 кВт.ч; извлечение железа 82%. Суточная производительность составляла 35 тонн металла, что соответствует 1.4 т/м² в сутки или 60 кг/м² в час.

Расчетная производительность (11–13 т/м² в сутки) не была достигнута по следующим причинам.

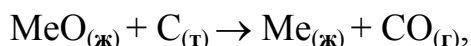
1. Шихта в подготовительной камере нагревалась только до 300–400 °С и ее подплавления на «глетчере» не происходило – неподготовленная шихта попадала в ванну печи, где ее приходилось расплавлять, охлаждая при этом расплав.

2. Реакции взаимодействия оксидов железа с твердым углеродом являются эндотермическими, что также приводило к охлаждению расплава и повышению его вязкости.

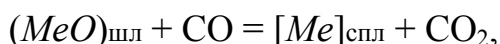
3. Кусочки восстановителя с корольками восстановленного железа и капли науглероженного железа при погружении в оксидный расплав охлаждали его за счет протекания восстановительных реакций, при этом вспенивая его выделяющимся оксидом углерода. Этот процесс, бурный при умеренной подаче восстановителя, становился неуправляемым при его избытке, превращая в пену весь находящийся в ванне оксидный расплав, который выбивался из электродных отверстий и загрузочных устройств, останавливая плавку.

Из приведенного описания процесса В.П. Ремина можно сделать несколько важных выводов.

1. Выделение оксида углерода из шлакового расплава в процессе восстановления оксидов железа происходило настолько бурно, что не только сопровождалось вспениванием расплава, но и вызывало необходимость подачи воздуха для его дожигания. Это означает, что процесс восстановления осуществлялся по реакции {2.5}:



а никак не по реакции {2.6}:



т.е. к данному процессу невозможно применить уравнение {2.13}, определяющее, согласно работе [54] распределение металлов между шлаковой и металлической фазами при восстановлении.

2. Практическим путем была установлена целесообразность подогрева и частичного восстановления оксидов шихты отходящими из печи газами, дожигаемыми над ванной печи.

3. Была установлена необходимость введения в шихту флюсов, разжижающих шлак и повышающих его жидкотекучесть.

4. И, наконец, была продемонстрирована целесообразность осуществления восстановительного процесса не по всему объему расплава, а только на его поверхности, чтобы образующийся оксид углерода мог беспрепятственно покидать ванну печи.

Способ завода «Сибэлектросталь» [234, 328], был реализован В.С. Кудрявцевым и С.А. Пчелкиным в крупнолабораторном и полупромышленном

вариантах на установке вращающаяся печь – электропечь. Отличительная особенность процесса состояла в том, что при восстановлении железной руды во вращающейся печи степень металлизации шихты достигала 90%. В электропечи из горячего губчатого железа выплавляли не чугун, а сталь.

Крупнолабораторная установка (рис. 25) имела вращающуюся печь с диаметром 1 м (внутри 0.75 м). Длина печи – 6 м, угол наклона печи к горизонту – 4° , скорость вращения – до 3 об/мин. Вращающаяся печь отапливалась центральной керосиновой горелкой, а также путем сжигания реакционных газов и части угля. Воздушное дутье, обогащенное кислородом, подавалось через центральную фурму в разгрузочной головке печи. Шихтовые материалы (рудоугольные или рудные окатыши, известняк и уголь) подавались из бункера в загрузочный конец трубчатой печи. Металлизированная горячая шихта из разгрузочной головки через водоохлаждаемую течку поступала в электропечь.

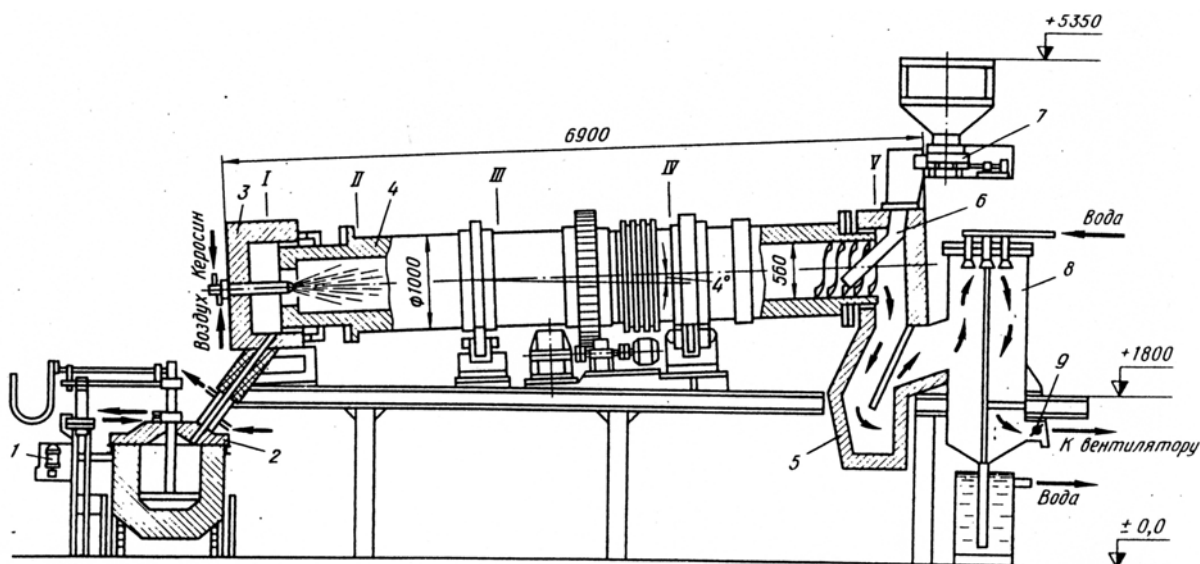


Рис. 25. Крупнолабораторная установка трубчатая печь – электропечь [328].

- 1 – механизм перемещения электродов; 2 – электропечь; 3 – разгрузочная головка;
4 – трубчатая печь; 5 – пылеуловитель; 6 – течка; 7 – питатель;
8 – скруббер; 9 – регулятор давления.

Полупромышленная установка для получения жидкого металла включала трубчатую печь с диаметром кожуха 3.6 м (внутри 3 м). Длина печи – 21 м, угол наклона к горизонту – 2° , скорость вращения – 0.2–1.5 об/мин. Воздух в печь подавался через пять воздушных фурм, из которых три периферийные были установлены на ее кожухе и по одной (центральные) в разгрузочной и разгрузочной головках печи. В качестве дополнительного топлива использовался мазут, холодный или горячий (600°C) тонкодисперсный буроугольный полукокс, а также нагретая до 200°C сухая буроугольная пыль. Это топливо подавалось в печь через горелки, установленные в ее головках. Печь работала как при противоточном, так и при прямоточном движении материалов и га

зов. При противотоке шихтовые материалы подавались через загрузочную головку, а дополнительное топливо и воздух – через разгрузочную. При прямотоке дополнительное топливо и воздух подавались через загрузочную головку. Периферийные фурмы работали в любом случае. Уголь, известняк и железорудные окатыши подавали в печь в холодном состоянии. Иногда окатыши использовались в горячем состоянии (800–1000 °С) непосредственно после окислительного обжига на конвейерной обжиговой машине площадью нагрева 6.4 м².

Экспериментальные электросталеплавильные печи имели емкость ванны 0.5 и 10 т. Однофазная двухэлектродная (диаметр электродов 150 мм) электропечь емкостью 0.5 т имела трансформатор мощностью 350 кВА с напряжением на низкой стороне 32–180 В, автоматический регулятор мощности дуги и механизм наклона. Стены и подина ванны печи были футерованы магнезитовым кирпичом, свод – хромомагнезитовым. Электропечь емкостью 10 т имела водоохлаждаемый свод. Она была оснащена трансформатором мощностью 5000 кВА с напряжением на низкой стороне 116–276 В и автоматическим регулированием мощности дуги.

На полупромышленной установке были испытаны различные варианты подачи горячих металлизированных окатышей из трубчатой печи: в две попеременно работающих электропечи и через футерованный бункер в одну электропечь. Окатыши в электропечь подавались через водоохлаждаемую течку в центр ванны, а печные газы поступали через ту же течку в трубчатую печь и далее на газоочистку.

Из описания процесса, реализованного В.С. Кудрявцевым и С.А. Пчелкиным следует, что подогрев шихты гораздо рациональнее осуществлять не на «глетчерном» поду, а в трубчатой вращающейся печи.

Процесс жидкофазного восстановления железа «Ромелт» и одноименная установка были разработаны и усовершенствованы отечественными металлургами под руководством В.А. Роменца [301–304, 330–332] на базе печи А.В. Ванюкова, предназначенной для выплавки медных штейнов из сульфидных руд.

Металлургическая установка «Ромелт» представляет собой низкошахтную печь (рис. 26) с барботируемой шлаковой ванной (объем ванны 140 м³, площадь пода 20 м²). Ванна печи не имеет огнеупорной футеровки, а для работы со шлаковым расплавом на печи применяется водяное или испарительное охлаждение стенок с помощью специальных панелей, на поверхности которых образуется устойчивый гарниссаж.

На водоохлаждаемом своде печи имеется отверстие для подачи шихтовых материалов, которые загружаются в печь после весовой дозировки без предварительного смешивания. В боковых стенах печи установлены фурмы для барботирования шлакового расплава воздушным дутьем и для подачи кислорода с целью дожигания печных газов в надшлаковом пространстве печи.

С торцевой стороны к печи примыкают шлаковый и металлический сифоны, сообщающиеся с рабочим пространством посредством перетоков, которые обеспечивают безнапорный выпуск жидкого металла и шлака и постоянный уровень расплава в печи. Нижняя часть печи, сифоны и перетоки выполнены из огнеупорных материалов. На водоохлаждаемом своде печи установлен дымоотводящий патрубок, через который печные газы отводятся в котел-утилизатор и далее в систему газоочистки.

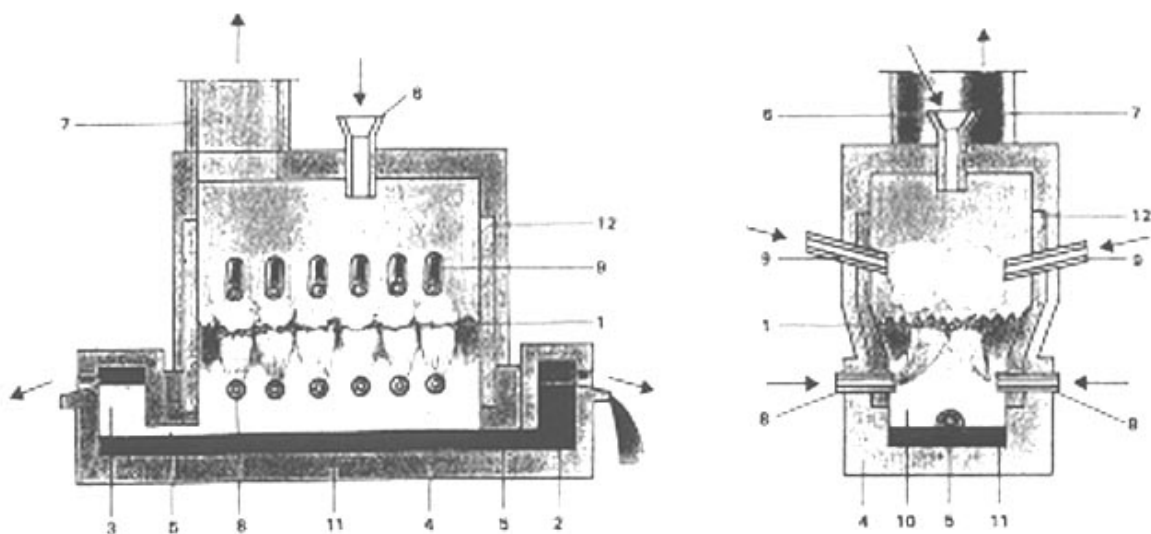


Рис. 26. Принципиальная схема установки «Ромелт».

1 – барботируемый шлак; 2 – сифон для выпуска чугуна; 3 – сифон (отстойник) для выпуска шлака; 4 – горн с огнеупорной футеровкой; 5 – переток; 6 – загрузочная воронка; 7 – дымоотводящий патрубок; 8 – барботажные фурмы; 9 – фурмы дожигания; 10 – спокойный шлак; 11 – чугун; 12 – водяные холодильники.

Шихту, состоящую из железосодержащего материала, угля и флюса, подают в печь на поверхность шлаковой ванны, при этом оксиды металлов плавятся и переходят в шлак. Железо восстанавливается из шлака твердым углеродом и опускается на подину печи через спокойный шлак, образуя металлическую ванну с температурой 1350–1500 °С.

В шлаковую ванну с температурой 1400–1550 °С через боковые фурмы подается кислородосодержащее дутье. Восстановительный газ, образующийся от восстановления железа, а также от пиролиза угля и его окисления в шлаке до оксида углерода, частично дожигается над шлаковой ванной до CO_2 и H_2O дутьем, подаваемым через второй ряд фурм. Степень передачи тепла шлаковой ванне составляет 70%.

Печные высокотемпературные (1600–1850 °С) газы удаляются из рабочего пространства печи дымососом, через специальный патрубок, проходят котел-утилизатор, где полностью дожигаются за счет подачи воздушного дутья, и газоочистку. Тепло печных газов используется в котле-утилизаторе для

производства пара, а при низкой степени дожигания газов в печи они могут быть использованы как топливо или восстановитель во вторичной схеме, либо на самой установке «Ромелт» для предварительного нагрева шихты.

Опытная печь жидкофазного восстановления была смонтирована в миксерном отделении кислородно-конвертерного цеха № 2 Новолипецкого металлургического комбината. За время опытно-промышленной эксплуатации печи было проведено несколько кампаний и выплавлено 18 000 тонн синтетического чугуна. Исследования, проведенные в период эксплуатации, показали, что в объеме шлаковой ванны хорошо восстанавливаются Fe, V, Cr, Ni, но почти не восстанавливаются Mn, Si, Ti.

Основные показатели процесса «Ромелт»: удельная производительность – 2.0–2.5 т/час на 1 м² площади ванны; извлечение железа из шлака – 98%; расход угля – 650–900 кг/т; расход кислорода – 600–800 м³/т.

Химический состав выплавляемого металла (% мас.): C – 4.0–4.8; Mn – 0.05–0.15; Si – 0.01–0.1; P – 0.05–0.12; S – 0.02–0.06. Полученный металл может быть использован в качестве жидкого полупродукта для производства стали в конвертерах или электропечах. Шлак, содержащий 1.5–2.5% железа, может служить сырьем для производства экологически чистых строительных материалов.

Практическая работа установки «Ромелт» показала основные преимущества жидкофазной технологии, как-то: переработка без предварительного окускования любых видов мелкого железосодержащего сырья, использование в качестве топлива и восстановителя энергетического некоксуемого угля, возможность раздельного выпуска металла и шлака.

Таким образом, металлургические процессы, разработанные в разные годы В.П. Реминым, В.С. Кудрявцевым и С.А. Пчелкиным, а также В.А. Роменцом с соавторами, в совокупности характеризуются следующими технологическими приемами:

- осуществление восстановительного процесса в дуговой сталеплавильной электропечи;
- загрузка неокускованной шихты в расплав на основе оксидов;
- подогрев и частичное восстановление шихты в противотоке отходящих газов;
- применение трубчатой вращающейся печи для подачи и подогрева шихты;
- использование энергетического угля в качестве восстановителя;
- использование гарниссажа при отказе от огнеупорной футеровки ванны печи;
- раздельный выпуск металла и шлака;
- использование шлака в строительной индустрии.

Однако все эти технологические приемы могут быть успешно применены в одном металлургическом агрегате, если шихтовые материалы не плавить в оксидном шлаке, а растворять их в предварительно наведенном в ванне печи

расплаве плавикового шпата. Новая технология восстановительной электроплавки не только обладает практически всеми достоинствами перечисленных разработок, но также имеет дополнительные преимущества по сравнению с этими процессами [144].

2.6. ВЫВОДЫ

На основании изложенного материала можно сделать вывод, что процесс углестермического восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, удовлетворяет всем принципам С. Экеторпа для плавильной металлургии.

1. Применяемая шихта не требует предварительного окускования.
2. В качестве восстановителя, расходуемого без потерь, можно использовать не только энергетический уголь, но также отходы угольной футеровки и анодные огарки.
3. Отходящий газ – оксид углерода – обладает высоким температурным, восстановительным и энергетическим потенциалом.
4. Расход огнеупорных материалов сведен до минимума – ванна печи футеруется угольными блоками или представляет водоохлаждаемый металлический кожух;
5. Процесс хорошо поддается регулировке и управлению, путем ввода сырья и восстановителя в требуемых количествах.
6. Реакции восстановления идут в основном на поверхности ванны печи, поэтому отсутствует пенообразование.
7. Процесс осуществляется непрерывно с выпуском металла и части шлака, что позволяет сводить к минимуму шлаковые потери металлов.
8. Процесс восстановления осуществляется в дуговой электропечи, при этом для подачи и подогрева шихты применяется вращающаяся трубчатая печь.

3. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕОКУСКОВАННОГО СЫРЬЯ

В настоящей главе приведено описание и теоретическое обоснование лабораторных и опытно-промышленных плавов, проведенных в 1987–2004 гг на различных производственных предприятиях. Для удобства изложения некоторые эксперименты описаны не в хронологическом порядке, а по принадлежности к сырьевым материалам черных, цветных и редких металлов. Следует отметить, что все проведенные плавки объединяет загрузка неокускованной шихты в жидкий шлак, однако, если в восстановительных плавках применялись фторидные расплавы (плавиковый шпат, криолит, технический фторид натрия), то в плавках с выделением благородных металлов – расплавы на основе технической соды. Кроме того, хотя плавка силикат-глыбы формально не относится к получению металлов, но на примере этой плавки наглядно показано, что загрузка шихты в предварительно наведенный расплав позволяет интенсифицировать процесс получения целевого продукта.

В целом, последовательность изложения в каждом разделе сохраняется от описания лабораторных экспериментов с использованием опытных печей до опытно-промышленных плавов, проведенных в заводских условиях на серийном оборудовании.

3.1. ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ

В 1987 г автором совместно с В.В. Дигонским была разработана «Программа работ по интенсификации углеродвосстановительных металлургических процессов путем растворения восстанавливаемых оксидов в расплаве галогенидов» [94], в которой были обоснованы технологические преимущества загрузки неокускованной шихты в предварительно наведенный расплав плавикового шпата, и тогда же были проведены первые эксперименты по новой технологии выплавки ферромарганца из марганцевого сырья на Никопольском заводе ферросплавов (раздел 3.3).

В том же 1987 г сотрудниками Иргиредмета во главе с Н.А. Дубининым была разработана опытная однофазная руднотермическая печь для плавки золотосодержащих концентратов, при этом в основу технологии была положена загрузка переплавляемых полупродуктов в предварительно наведенный в ванне печи расплав карбоната натрия [183]. Поскольку основные лабораторные опыты по углетермическому восстановлению оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, были проведены автором совместно с Н.А. Дубининым в 1990–1992 г в г. Иркутске, то для этих опытов применялась руднотермическая печь [183], футерованная применительно к условиям конкретной плавки. На рис. 27 приведена принципиальная схема, а на рис. 28 – изображение двухэлектродной руднотермической печи, размещенной на пирометаллургическом участке.

Опытная руднотермическая печь (рис. 27) состоит из сварной станины 1, закрепленной на ней шарнирно на оси ванны 2, двух электродных подъемников 3, трансформатора 4. Ванна печи имеет внутреннюю футеровку 5, вентиляционный кожух 6 и при помощи механизма наклона ванны 7 она может поворачиваться на угол $+12^\circ$ и -60° относительно рабочего горизонтального положения. Рядом с ванной 2 укреплены электродные подъемники 3 с редуктором и реечным механизмом 8, изоляторами 9, токоподводящими шинами 10, с зажимами 11 для графитовых электродов 12 диаметром 50 или 75 мм. Электропитание печи осуществляется от подстанции с напряжением на низкой стороне 0,4 кВ через однофазный печевой понижающий трансформатор типа ОСУ-100/0.5 и гибкие соединительные кабели 13. Ванна печи, позволяющая загружать до 100 кг шихтовых материалов, футеруется угольными блоками при восстановительной плавке металлов, не образующих карбиды, или представляет собой водоохлаждаемый металлический кожух при восстановительной плавке карбидообразующих металлов; футеруется магнезитовым (хромомagneзитовым) кирпичом при плавке в карбонатном расплаве полупродуктов, содержащих благородные металлы.

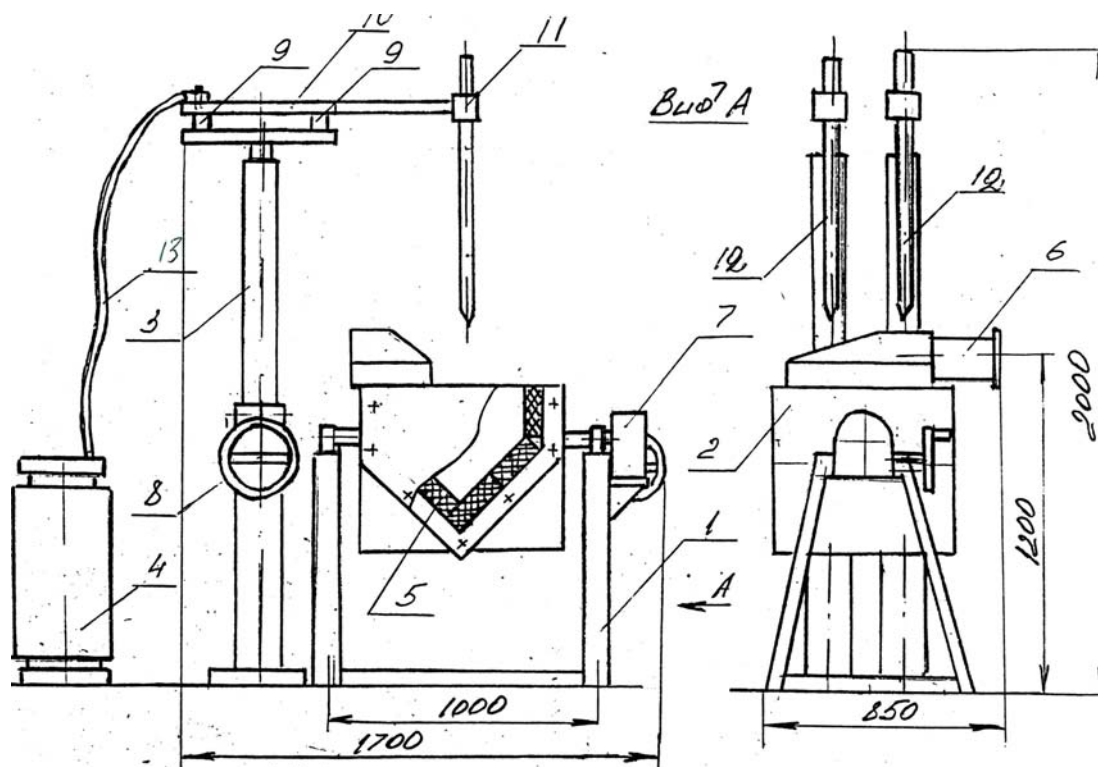


Рис. 27. Руднотермическая печь конструкции Иргиредмета [183] (пояснения в тексте).

Основной целью лабораторных экспериментов была проверка принципиальной возможности восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, твердым углеродом, плавающим на поверхности

расплава. Для достижения этой цели в опытной руднотермической печи, футерованной подовой массой МПХ, были проведены восстановительные плавки чистых оксидов металлов производства Слюдянской фабрики химреактивов: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , NiO , CuO , V_2O_5 , WO_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 .



Рис. 28. Опытная руднотермическая печь [183] на пирометаллургическом участке.

Все восстановительные плавки проводились по одинаковой схеме: в ванну печи загружали плавиковый шпат, плавили его открытой дугой и в руднотермическом режиме доводили до жидкоподвижного состояния с температурой расплава 1500–1550 °С. Затем в расплав загружали чистый оксид для получения металла или смесь оксидов для получения сплава. Уже при проведении лабораторных опытов стало очевидно, что по предлагаемой технологии можно получать сплавы металлов прямо на стадии их восстановления, то есть практически любые ферросплавы. К сожалению, результаты химического анализа полученных сплавов не сохранились, хотя в начале девяностых годов эти опыты вызвали большой общественный резонанс [236].

Кроме того, в опытной печи проводились экспериментальные восстановительные плавки промышленного неокискованного сырья: железорудного концентрата Коршуновского ГОКа, на котором отсутствовала собственная фабрика окомкования, касситеритового концентрата Хрустальненского ГОКа и чернового ниобиевого концентрата месторождения «Белая Зима» (разделы 3.6, 3.7).

Эксперименты по восстановлению железорудного концентрата Коршуновского ГОКа проводились в опытной руднотермической печи (рис. 28), ванна которой футеровалась подовой массой МПХ. В опытах применялся концентрат следующего химического состава (% мас.): $\text{Fe}_{\text{общ}}$ – 62.5; SiO_2 – 4.26; Al_2O_3 – 2.57; CaO – 1.66; MgO – 3.37; TiO_2 – 0.25; MnO – 0.10; P – 0.10; S – 0.06; п.п.п – 1.4.

В ванну печи загружался плавиковый шпат, плавился открытой дугой и в руднотермическом режиме доводился до жидкоподвижного состояния. Затем в расплав, имеющий температуру 1550–1600 °С, загружался железорудный концентрат в количестве 5–15 кг и каменный уголь Черемховского разреза в количестве 1–3 кг, крупностью –30 мм. Продолжительность плавки составляла 0.5–1.5 ч, восстановительный процесс фиксировался по горению оксида углерода над ванной печи.

При проведении экспериментов температура расплава определялась с помощью оптического пирометра ОПИР–1 и ППР-термопары, химический состав металла и шлака определялся в аналитической лаборатории Иркутского АО «Сосновгеология».

Во всех плавках были получены металл и шлак, химический анализ которых в одном из опытов показал содержание железа в шлаке 0.4%. Состав полученного в этом опыте металла оказался следующим (% мас.): Fe – 96.6; Si – 0.5; Al – 0.1; Ca – 0.06; Mg – 0.05; Ti – 0.04; Mn – 0.5; C – 3.0. Обращает внимание отсутствие в полученном сплаве серы и фосфора. Рентгеноструктурный анализ полученного сплава показал, что в нем присутствует α -железо, имеющее кубическую объемноцентрированную решетку с периодом 2.865 Å, весьма близким к теоретическому значению [96, 100].

Опытно-промышленные восстановительные плавки железорудного сырья были проведены в 1997 г в фасонно-литейном цехе завода по ремонту горного оборудования ОАО «Михайловский ГОК» [109, 115, 126]. Для проведения восстановительной плавки была подготовлена дуговая сталеплавильная электропечь ДС–6Н1, снабженная тремя графитированными электродами диаметром 300 мм с расходом 1000 мм, запитанными на трехфазный трансформатор мощностью 4000 кВА, напряжением низкой стороны 118–281 В и максимальным током электрода 9860 А.

Печь имеет стандартную выкатную ванну, которая на время эксперимента заменяется специально спроектированным и изготовленным в механическом цехе ЗРГО кессонированным водоохлаждаемым кожухом (рис. 29). Водоохлаждаемый кожух представляет собой прямоугольный металлический короб

с фланцем в нижней части, к которому крепится съемная подина ванны, выполненная из магнезитового кирпича. Водяное охлаждение кожуха позволяет осуществлять гарниссажную плавку с применением плавикового шпата без углеродистой футеровки ванны печи.

Для проведения восстановительной плавки применялась гематитовая аглоруда обычной крупности – 30 мм химического состава (% мас.): Fe_{общ} – 56.28; FeO – 2.78; CaO – 0.54; MgO – 0.17; SiO₂ – 12.85; S – 0.155; P – 0.01; п.п.п. – 4.08. Восстановителем служил коксик класса –10 мм, содержащий 0.54% серы.

В ванну печи загрузили плавиковый шпат в количестве 1100 кг, расплавили его открытой дугой и в руднотермическом режиме довели до жидкотекучего состояния, при этом на внутренней стенке ванны образовался гарниссаж толщиной 25–30 мм. В расплав, имеющий по показаниям пирометра температуру около 1600 °С, в течение трех часов непрерывно загружали шихту, состоящую из железной руды в количестве 1800 кг, и коксика в количестве 400 кг. Рудные оксиды растворялись в расплаве практически во время загрузки, восстановление происходило в основном на поверхности расплава, оксид углерода сгорал непосредственно над ванной печи, пенообразование отсутствовало. Сразу по окончании загрузки в печь всех шихтовых материалов плавку заморозили.

В результате плавки было получено 635 кг металла, который был взвешен и распилен (шлак не взвешивался). На срезе полученного железа (рис. 30) хорошо видны вкрапления шлака, что объясняется низкой температурой в нижней части ванны печи и быстрым схватыванием металла на холодной подине. По данным ЦЗЛ МГОКа полученные в результате плавки металл и шлак имеют химический состав (% мас.), представленный в табл. 12.

Таблица 12

Химический состав металла и шлака (% мас.)

	Fe	C	Si	S	P	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Металл	99.72	0.038	0.08	0.104	0.007	–	–
Шлак	–	–	–	0.04	0.024	14.94	37.63

Результаты эксперимента показали, что углетермическое восстановление оксидов железа из расплава плавикового шпата осуществимо в промышленных условиях и позволили сделать определенные выводы.

1. Полученный металл (рис. 30) представляет собой практически безуглеродистое железо, что объясняется плавкой в гарниссажной ванне и отсутствием угольной футеровки ванны печи, в то время как науглероженные корольки железа, опускаясь сквозь насыщенный оксидами железа расплав, восстанавливали эти оксиды, отдавая углерод как в процессе пудлингования чугуна.

2. Низкое содержание в металле кремния показывает возможность избирательного восстановления металлов из смеси их оксидов, описанного в раз

деле 2.4. При плавке железной руды высокого извлечения кремния в металл не произошло, поскольку за счет непрерывной загрузки шихты постоянно поддерживалась высокая концентрация в шлаковом расплаве оксидов железа. В разделе 3.3 будет показано, что в опытах по получению ферромарганца, при полном извлечении из шлака железа и марганца, извлечение кремния в сплав достигает 11% (в соответствии с данными раздела 2.4).

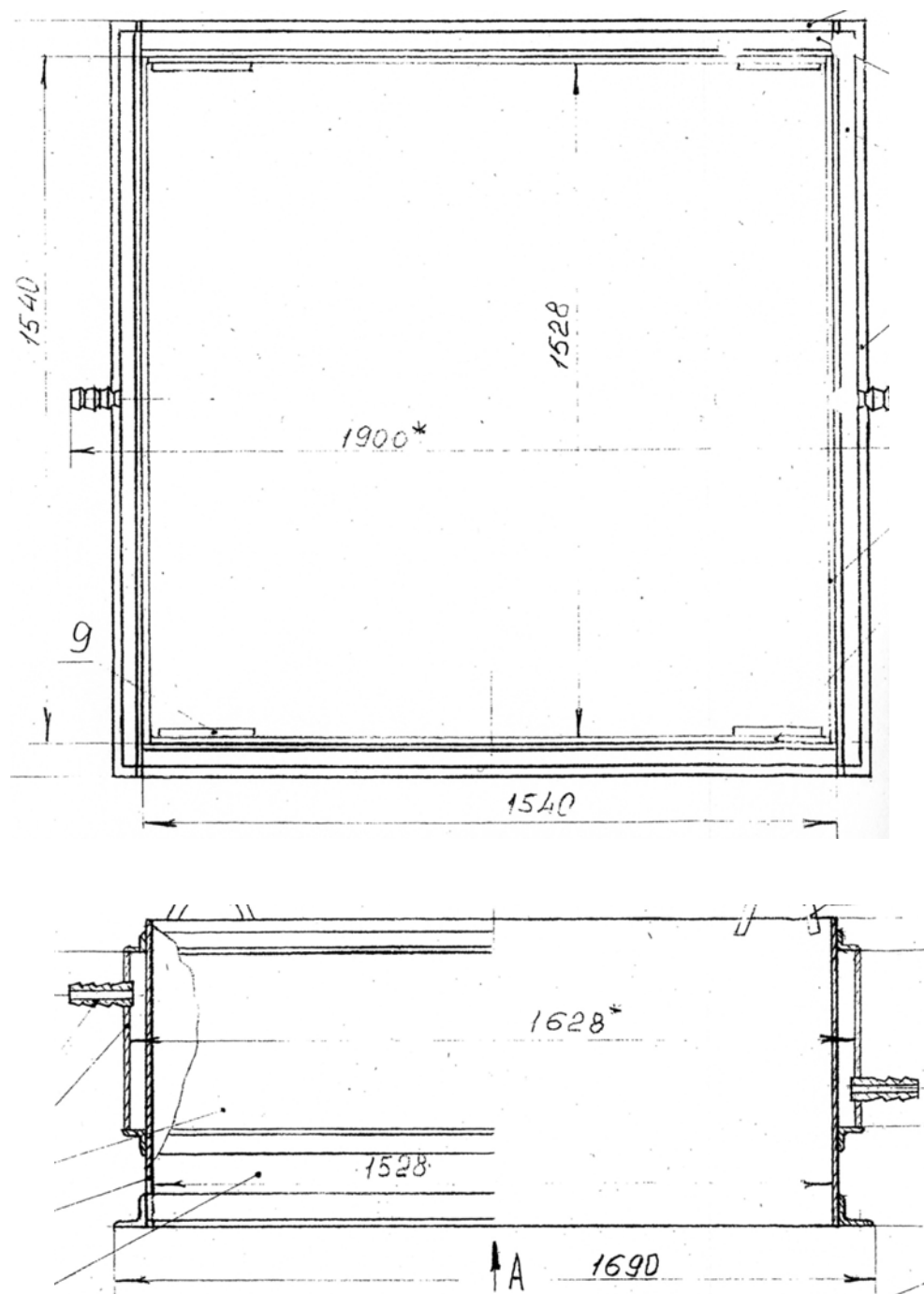
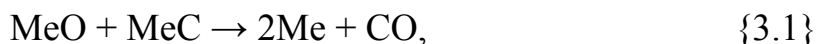


Рис. 29 Кессонированная гарниссажная ванна (план и разрез) для восстановительной плавки железной руды на дуговой электропечи ДС-6Н1.

3. Химический анализ шлака, частично представленный в табл. 12, показал наличие следующих компонентов (% мас.): MgO – 6.83; Al_2O_3 – 0.02, TiO_2 – 0.138; CaF_2 – 24.41; Наличие в расплаве оксида магния объясняется частичным растворением магнезитовой подины. При содержании в расплаве всего лишь 25% CaF_2 , расплав сохранял жидкотекучее состояние, что подтверждает возможность снижения удельного расхода фторида кальция.

4. Высокое содержание серы в полученном железе обусловлено ее высоким содержанием в коксе, но избежать подобного загрязнения можно применяя в качестве восстановителя анодные огарки алюминиевых заводов.

5. Можно говорить, что в данном случае протекало прямое восстановление оксидов железа, растворенных в расплаве, по реакции {2.5}, а восстановление оксидом углерода, который в основном сгорал над ванной печи, могло иметь место лишь вследствие реакции:

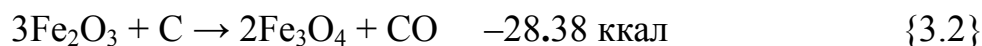


то есть было второстепенным, что показывало отсутствие пенообразования.

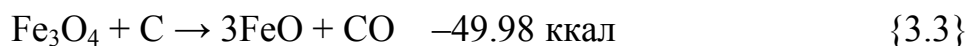


Рис. 30. Образец железа, восстановленного из раствора железной руды в расплаве плавикового шпата в гарниссажной ванне дуговой электропечи ДС–6Н1.

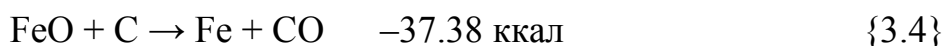
Процесс восстановления гематита протекал в три этапа:



$$\Delta G^{\circ}_T = 32\,020 - 54.57T \text{ ккал}; \quad \lg Kp = -6998.9/T + 11.92$$



$$\Delta G^{\circ}_T = 47\,920 - 50.85T \text{ ккал}; \quad \lg Kp = -10474.3/T + 11.1$$



$$\Delta G^{\circ}_T = 28\,920 - 31.78T \text{ ккал}; \quad \lg Kp = -6321.3/T + 6.95$$

Реакции восстановления оксидов железа эндотермические, расчеты показывают, что для получения 1 т железа из гематита стехиометрический расход углерода составляет 321 кг, а расход тепла – 1.033 Гкал, или 1201 кВтч. В то же время окисление углерода при восстановлении позволяет получить на 1 т восстановленного железа 750 кг или 600 м³ оксида углерода, который выходит из печи с температурой порядка 1300–1500 °С и должен использоваться на предварительный нагрев и частичное восстановление шихты.

Естественно, в процессе проведения плавки восстанавливался и кремний по реакции {2.30}, но он служил восстановителем для оксидов железа [357]:

«Кремний восстанавливает закись железа по реакции:



$$\Delta G^{\circ} = -71.64 + 0.023 T \text{ ккал}»$$

При температуре процесса 1600 °С (1873 К) изменение термодинамического потенциала реакции составит:

$$\Delta G^{\circ}_T = -71\,640 + 23 \times 1873 = -4.575 \times 1873 \lg Kp \quad \{3.6\}$$

Отсюда $\lg Kp = 3.3$, следовательно $Kp = 2000$. Численное значение константы равновесия реакции {3.5}, как отношение произведения концентраций продуктов реакции и исходных веществ в расплаве-растворителе соответствует очень низкому содержанию кремния в восстановленном железе.

В качестве следующего этапа опытно-промышленных исследований на печи ДС–6Н1 с ванной в виде водоохлаждаемого металлического кожуха была проведена плавка, в которой одновременно осуществлялись процессы восстановления железорудного концентрата и электрошлакового переплава доменного ферромарганца.

Поскольку поставляемый в фасонно-литейный цех ОАО «Михайловский ГОК» ферромарганец содержит до 1.1 % фосфора, который в значительной степени (до 0.12%) переходит в выплавляемую сталь, снижая ее прочностные характеристики [87], целью плавки было получение на основе выплавленного железа марганцовистой стали 110Г13Л с низким содержанием фосфора.

В ванну печи загрузили 400 кг металла первой плавки, который расплавили открытой дугой, а также 600 кг плавикового шпата, который был расплавлен и доведен до жидкотекучего состояния при температуре 1550 °С. Затем в печь в течение двух часов было загружено 800 кг гематитовой руды и 300 кг кокса (химический состав железной руды и кокса такой же, как и в предыдущей плавке), процесс восстановления фиксировался по горению оксида углерода над ванной печи.

После завершения загрузки руды и кокса в ванну печи задали 200 кг доменного ферромарганца, имеющего, согласно сертификату, химический состав (% мас.): Mn – 70.26; P – 0.55; C – 6.4; Si – 1.24. Через 10 мин после загрузки всего ферромарганца плавка была заморожена. После охлаждения печи продукты плавки были разделаны и проанализированы в ЦЗЛ ЗРГО и ЦТЛ МГОКа.

В результате плавки было получено около 1000 кг марганцовистой стали, состав которой (% мас.) приведен в табл. 13.

Таблица 13
Химический состав марганцовистой стали (% мас.)

	Mn	C	Si	S	P	MnO	FeO
Верх слитка	13.6	1.06	0.47	0.002	0.064		
Низ слитка	3.88	0.74	0.13	0.040	0.007		
Среднее	9.16	0.88	0.35	0.013	0.056		
Шлак						3.12	2.43

Поскольку плавка была заморожена через небольшой промежуток времени после загрузки ферромарганца, слиток получился неоднородным по химическому составу вдоль вертикальной оси. Пониженное содержание серы в слитке, особенно в верхней его части, по сравнению с содержанием серы в полученном железе предыдущей плавки (0.104%), объясняется раскислением ее марганцем. Содержание марганца, углерода и фосфора изменяется примерно пропорционально. В то же время поставленная задача – получение стали с содержанием фосфора менее 0.1% – была выполнена [109].

Таким образом, в опытно-промышленных условиях на базе дуговой электропечи ДС-6Н1 была наглядно показана возможность получения в литейных цехах горно-обогачительных комбинатов необходимой для этих комбинатов марганцовистой стали 110Г13Л.

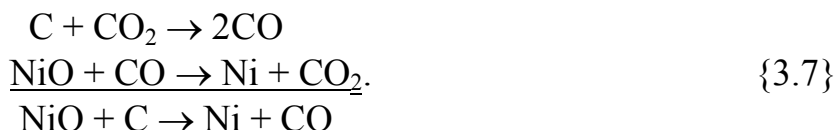
Если к процессу выплавки железа на ГОКах из собственного железорудного концентрата добавить производство на базе дуговой электропечи ДС-6Н1 собственного ферромарганца путем восстановления марганцевого концентрата из расплава плавикового шпата, то при естественной дешевизне шихты (марганцевый и железорудный концентрат) следует ожидать многократного повышения качества выплавляемой стали и, соответственно, повышение прочности деталей обогачительного оборудования.

3.2. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОНИКЕЛЯ

После серии опытно-промышленных плавов низкоуглеродистого железа и марганцовистой стали в фасонно-литейном цехе ЗРГО ОАО «Михайловский ГОК» следующим объектом экспериментов стал никелевый огарок плавильного цеха анодов АО «Комбинат Североникель».

Вероятно потому, что оксид никеля NiO не относится к числу трудновосстановимых, в литературе по металлургии никеля [37, 67, 86, 315, 329, 352, 354, 355] переработке никелевого огарка не уделяется серьезного внимания. Известно, что промышленное восстановление никелевого огарка (продукта окислительного обжига никелевого концентрата разделительной флотации фанштейна) осуществляется в электропечах из расплава на основе оксида кальция. Для повышения жидкотекучести шлака (температура плавления оксида никеля составляет 1955 °C) в расплав добавляется плавиковый шпат.

В работе [352] о восстановительной плавке никелевого огарка говорится следующее: «Закись никеля восстанавливается при температурах 700–900 °C по реакциям:



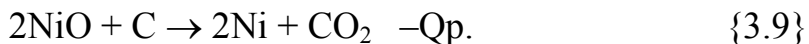
Восстановление ведут древесным углем или коксом при температуре 1500 °C, чтобы обеспечить получение никеля в жидком виде».

То есть, восстановление оксида никеля твердым углеродом трактуется по схеме с участием промежуточного газообразного восстановителя.

В работе [67] о восстановлении оксидов никеля твердым углеродом сказано следующее: «Восстановление происходит по реакции:



При нагревании смеси Ni₂O₃ и C не обнаруживается никаких скачков или замедлений, несмотря на то, что восстановление идет между 620 и 820 °C с образованием NiO, может быть вследствие того, что тепловой эффект реакции очень мал:



При нагревании NiO+C реакция (эндотермическая) протекает гладко и без остановок. Очевидно, она идет медленно и протекает в пределах 625–825 °C».

Других термодинамических данных для реакции восстановления оксида никеля твердым углеродом в литературе почти не приводится, однако, восстановление никелевого огарка представляет определенный интерес, так как в его состав кроме оксида никеля входят также оксиды меди, кобальта и железа.

Именно с целью выяснения возможности избирательного восстановления никеля и железа из смеси их оксидов в расплаве плавикового шпата, в цехе заводских лабораторий АО «Комбинат Североникель» проводились эксперименты по восстановлению никелевого огарка. Опытные плавки были проведены в однофазной руднотермической печи мощностью 40 кВА конструкции Л.М. Шалыгина, в которой вторым электродом служила ванна печи, футерованная подовой массой.

Первый опыт был запрограммирован на полное восстановление всех входящих в состав никелевого огарка оксидов – меди, никеля, кобальта, и железа. Розжиг печи осуществляли в дуговом режиме на коксике с наплавлением плавикового шпата, который загружали в количестве 15 кг, плавил открытой электрической дугой и доводили до жидкоподвижного состояния в руднотермическом режиме в течение 30 мин. На электродах поддерживали напряжение 40 В, сила тока в цепи составляла 1000 А.

Затем в расплав, имеющий температуру около 1500 оС, загрузили 31.5 кг никелевого огарка и 8.0 кг коксика, содержащего 69.7% углерода. Продолжительность восстановительной плавки составила 0.5 ч, окончание плавки фиксировалось по прекращению горения оксида углерода над ванной печи. В результате плавки был получен слиток металла массой 24.2 кг и шлак в количестве 13.6 кг. Химический состав (% мас.) исходного огарка, а также полученных металла и шлака приведен в табл. 14.

Таблица 14

Химический состав никелевого огарка, выплавленного металла и шлака (% мас.)

	Ni	Cu	Fe	Co	S	C
Огарок	66.36	4.91	3.08	1.63	0.60	–
Сплав	86.21	6.29	3.91	2.10	0.079	1.16
Шлак	0.30	0.15	0.25	0.024	–	–
Извлечение, %	99.8	98.4	97.5	99.0	10.0	–

Из данных табл. 14 следует, что все оксиды металлов, имевшиеся в огарке, восстановились практически полностью. Образец полученного ферроникеля, точнее, куска, отпиленного от основной массы, показан на рис. 31, причем на срезе металла легко заметить равномерно повторяющиеся волнистые полосы. Это обусловлено двумя причинами – равномерной загрузкой огарка частями примерно по 3 кг и высокой скоростью восстановления никеля и железа, вследствие чего образующийся металл практически сразу – слой за слоем – опускался на подину печи.

О том что никелевый огарок восстановился полностью можно было с уверенностью судить еще и потому, что произошло восстановление случайно попавшего в ванну печи вместе с плавиковым шпатом оксида кальция. О том, что в руднотермической печи имеется карбид кальция нетрудно было догадаться по характерному запаху ацетилена, исходившему из печи при разделке плавки.

Оксид кальция, растворенный в расплаве плавикового шпата, восстановился до карбида кальция, несомненно, по реакции:



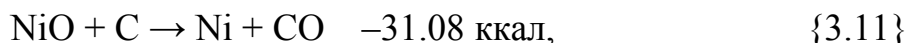
что позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, оксид кальция восстановился до карбида при температуре, по крайней мере, на 500 °С ниже, чем требуется для получения CaC_2 из оксидного расплава [264, с. 90], во-вторых, его восстановление произошло при температуре ниже температуры химического равновесия реакции, то есть, в неравновесной химической системе.



Рис. 31. Образец ферроникеля, восстановленного в опытной руднотермической печи из раствора никелевого огарка в расплаве плавикового шпата.

Кроме того, если имело место восстановление оксида кальция твердым углеродом без участия оксида углерода, то оксиды никеля, кобальта, железа и меди восстановились таким же путем.

Восстановлении углеродом оксида никеля из раствора в расплаве плавикового шпата происходило по реакции:

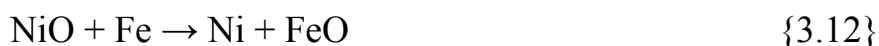


относящейся к типу 5 класса II (табл. 1). Изменение термодинамического потенциала реакции {3.11}, рассчитанное по данным работы [233], составляет:

$$\Delta G^{\circ}_T = 35\,950 - 46.93T \text{ кал}; \quad \lg Kp = -7858/T + 10.26$$

Никелевый огарок в качестве шихты для восстановительной электроплавки гораздо более экономичен, нежели железорудный концентрат, ввиду отсутствия в нем нерудных оксидов, насыщающих расплав-растворитель. Это означает, что через один объем расплава можно пропустить значительное количество никелевого огарка, извлекая из него практически целиком все содержащиеся металлы без шлаковых потерь.

Целью второго опыта было избирательное восстановление оксида никеля и получение сплава с пониженным содержанием железа. Это достигалось путем непрерывной загрузки в расплав никелевого огарка и поддержанием в расплаве высокой концентрации оксида никеля. Качественное определение возможности избирательного восстановления никеля и железа можно получить из данных табл. 11. Чем дальше отстоят друг от друга оксиды металлов в табл. 11, то есть, чем больше разница их теплоты образования ΔH°_{298} , тем лучше происходит избирательное восстановление. Из работы [354] известно, что для реакции:



логарифм константы равновесия составляет величину

$$\lg Kp = 6535.6/T - 1.687. \quad \{3.13\}$$

Отсюда при температуре 1500 °C (1773 K) $\lg Kp = 2$, следовательно $Kp = 100$. Численное значение константы равновесия реакции {3.12} определяет высокое содержание железа в восстановленном никеле.

Во втором опыте в ванну печи загрузили плавиковый шпат в количестве 10 кг, расплавили его открытой дугой и довели до жидкотекучего состояния. Затем в печь непрерывно в течение 15 минут загружали никелевый огарок в количестве 20.1 кг и 2.0 кг коксика, содержащего 67.3% углерода. Сразу по окончании загрузки огарка плавку заморозили. В результате плавки получен слиток металла массой 8.5 кг и шлак в количестве 17.5 кг. Химический состав (% мас.) исходного огарка, а также полученных металла и шлака приведен в табл. 15.

Таблица 15

Химический состав никелевого огарка, выплавленного металла и шлака (% мас.)

	Ni	Cu	Fe	Co	S	C
Огарок	68.10	4.82	3.29	1.51	0.60	—
Сплав	86.59	7.88	2.61	1.84	0.18	0.41
Шлак	35.75	1.68	2.49	0.83	—	—

Из данных табл. 15 следует, что даже при поддержании в расплаве концентрации оксида никеля, превышающей концентрацию оксида железа в 15—

20 раз, часть железа исходного огарка (33%) все же переходит в металлическую фазу. В то же время значительная часть железа (67%) остается в шлаке. Это дает возможность частично рафинировать никель от железа в процессе восстановления огарка и направлять на электролиз аноды с пониженным содержанием железа.

Пониженное содержание углерода в сплаве из второй плавки (0.41%), по сравнению со сплавом из первой плавки (1.16%), показывает, что науглероженные корольки восстановленного металла расходовали углерод, проходя через расплав, насыщенный растворенными оксидами, на восстановление этих оксидов.

3.3. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОМАРГАНЦА

Существующие ферросплавные производства выпускают следующие типы марганцевых сплавов [62]:

- высокоуглеродистый ($< 7\% \text{ C}$), среднеуглеродистый ($1\text{--}2\% \text{ C}$) и низкоуглеродистый ($\leq 0.5\% \text{ C}$) ферромарганец с различными допустимыми пределами концентрации фосфора и других примесей;
- силикомарганец с широким содержанием кремния ($10\text{--}28\%$) и примесями углерода, фосфора и других элементов;
- металлический марганец электросиликотермического способа получения, содержащий $93.5\text{--}96.5\% \text{ Mn}$.

Высокоуглеродистый ферромарганец производят флюсовым и бесфлюсовым способами в рудовосстановительных электропечах путем совместного восстановления из шихты оксидов марганца и железа по реакциям:

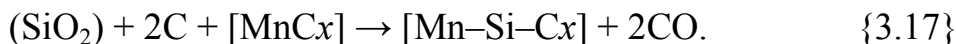
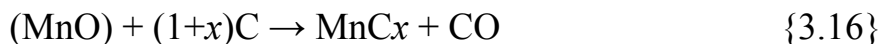


В первом способе в качестве флюса используют смесь оксидов кальция и кремния ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.4 : 1.6$), что приводит к значительному выходу шлака и, соответственно, высоким потерям марганца (до 16%) с отвальными шлаками.

В бесфлюсовом способе (без присадки оксидов кальция и кремния) значительное количество марганца (до 35%) переходит в кислый шлак, требующий дополнительной переработки.

Кроме того, оба способа характеризуются очень высокими (до 25%) потерями марганца в газовую фазу (угар и улет), вследствие дугового режима работы печей (до 60% тепла выделяется в дуге).

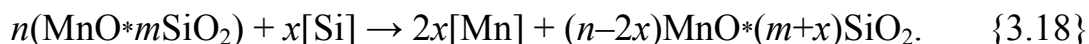
Силикомарганец производят в электропечах с использованием флюса на основе оксидов кальция и магния путем совместного восстановления марганцевого оксидного концентрата и кварцита по реакциям:



Низкое извлечение марганца из шихты в сплав (не более 80%) связано с его улетом и шлаковыми потерями.

Способ силикотермического получения металлического марганца основан на реакции восстановления MnO кремнием силикомарганца и состоит из трех этапов. Сначала при восстановлении марганцевого концентрата коксом получают передельный малофосфористый марганцевый шлак (МФШ), содержащий $60\text{--}62\% \text{ MnO}$ и $26\text{--}27\% \text{ SiO}_2$. На втором этапе углетермическим восстановлением марганца и кремния из шихты, состоящей из кварцита и пере-

дельного МФШ, получают силикомарганец (28% Si), а на последнем этапе кремнием силикомарганца восстанавливают передельный МФШ по реакции:



Низкое сквозное извлечение марганца (50–52%) объясняется его потерями на всех трех этапах, при этом улет и угар марганца напрямую связан с дуговым режимом работы печей, а потери с отвальными шлаками объясняются твердой завалкой шихты и использованием тугоплавких оксидных флюсов.

Например, при производстве МФШ в дуговых электропечах мощностью 16500 кВА в шихту целенаправленно вводят кварцит, придающий шлаку высокую жидкоподвижность, при этом извлечение марганца в шлак не превышает 82–85%, а содержание SiO_2 в шлаке достигает 35–40% [62].

Более высокого извлечения марганца в МФШ удалось добиться авторам работы [234] при переработке железомарганцевых руд с одновременной выплавкой чугуна в установке трубчатая печь – электропечь. В табл. 16 приведены показатели плавов малофосфористого марганцевого шлака и чугуна.

Таблица 16

Показатели плавов малофосфористого шлака[234]

Показатели	Усинский концентрат	Атасуйский концентрат
Время работы, ч	144	194
Получено кг		
Шлак	20310	49070
Металл	4860	32140
Производительность печи кг/(м ² ·ч)	250	300
Расход электроэнергии кВт·ч/т шлака	650	910
Состав шлака (% мас.)		
Mn	34.5	24.5
FeO	3.83	4.23
SiO ₂	35.5	40.0
P	0.02	0.014
Состав металла (% мас.)		
Mn	2.35	1.75
Si	0.50	0.60
C	4.5	3.5
P	0.14	0.07
S	0.20	0.04
Распределение Mn, %		
Металл	1.8	4.8
Шлак	90.0	90.7
Улет	8.2	4.5

Поскольку, как сказано выше, высокие потери марганца (улет, угар и отвальные шлаки) связаны с дуговым режимом работы печей, твердой завалкой шихты и использованием тугоплавких оксидных флюсов, то для снижения таких потерь следует, естественно, перейти от дугового режима работы печей к руднотермическому – с электродами, погруженными в расплав, заменить тугоплавкие оксидные флюсы на легкоплавкие фторидные и, наконец, отказаться от твердой завалки шихты, загружая ее в предварительно наведенный расплав.

Применение в производстве ферромарганца плавикового шпата для придания жидкотекучих свойств тугоплавкому оксидному шлаку известно [62], но наряду с этим, в металлургической литературе можно найти сведения о выплавке среднеуглеродистого ферромарганца путем загрузки шихтовых материалов непосредственно в шлаковый расплав [351].

Промышленные опыты по использованию жидкого шлака предыдущей плавки при производстве среднеуглеродистого ферромарганца были проведены в электропечи мощностью 3500 кВА с целью улучшения электрического режима ее работы, который осложнялся, по мнению авторов, твердой завалкой шихтовых материалов.

По существующей на заводе технологии, после окончания подготовки печи (заправка магнезитовым порошком, перепуск фаз, закрывание летки и т.п.), ее включают и под электроды из печного кармана засыпается часть передельного силикомарганца, необходимая для зажигания дуги, после чего в течение 1 ч задают все шихтовые материалы для одной плавки.

Отличие опытной плавки заключалось в том, что после выпуска обычной плавки и подготовки электропечи, при помощи специального желоба в ванну печи заливали 2.5 т шлака предыдущей плавки, включали печь, набирали требуемую мощность и постепенно загружали шихтовые материалы для одной плавки. В остальном технологический процесс не отличался от обычного. В табл. 17 представлены для сравнения показатели опытной и обычной плавки ферромарганца.

Таблица 17

Показатели опытной и обычной плавки ферромарганца [351]

Показатель плавки	С использованием жидкого шлака	По существующей технологии
Состав сплава (% мас.)		
Mn	90.80	90.70
Si	2.40	2.40
C	1.41	1.45
P	0.30	0.31
Состав шлака (% мас.)		
Mn	33.80	33.07
SiO ₂	27.70	27.90
CaO	25.00	25.10

MgO	2.00	2.80
P	0.03	0.026
Распределение Mn (%)		
в сплав	53.90	53.80
в шлак	41.40	39.20
в улет и потери	4.70	7.00
Распределение Si (%)		
в сплав	8.10	8.10
в шлак	90.10	88.40
в улет и потери	1.80	3.50
Распределение P (%)		
в сплав	67.00	69.40
в шлак	13.80	11.60
в улет и потери	19.20	19.00
Извлечение Mn (%)	53.90	53.80

Как видно из табл. 17, по сравнению с существующей технологией показатели плавки ферромарганца с использованием предварительно наведенного жидкого шлака улучшаются.

«Наблюдения за плавкой показали, – отмечают авторы работы [351], – что при использовании жидкого шлака того же производства процесс протекает в плавном спокойном режиме, выбросов шихтовых материалов из рабочего пространства печи не происходит. Из-за отсутствия чисто дугового режима работы печи уменьшился улет марганца и кремния, поэтому потери марганца и кремния по сравнению с обычной технологией снизились на 32.9 и 48.6 % соответственно.

Несмотря на незначительное уменьшение производительности и увеличение расхода электроэнергии, учитывая преимущества предложенного процесса, использование жидкого шлака предыдущей плавки для первоначального включения печи при производстве среднеуглеродистого ферромарганца целесообразно» [351, с. 49].

Как уже говорилось выше, для процессов восстановительной плавильной металлургии вообще целесообразен переход от твердой завалки шихты к ее загрузке в предварительно наведенный жидкий шлак. Авторы работы [351] наглядно показали эффективность повторного использования жидкого шлака для расплавления и ожижения твердых шихтовых материалов.

Что же касается перехода от дугового режима работы печей к руднотермическому – с электродами, погруженными в шлаковый расплав, то принципиальная возможность такого способа получения ферромарганца была впервые экспериментально установлена автором с коллегами в 1987 г при восстановлении твердым углеродом оксидов марганца, растворенных в расплаве плавикового шпата [94, 96, 100, 126].

В этих опытах, проведенных в экспериментальном цехе Никопольского завода ферросплавов, для восстановления марганцевого сырья использова-

лась руднотермическая печь мощностью 100 кВА, позволяющая загружать в нее до 100 кг шихтовых материалов. Целью экспериментов являлось, прежде всего, максимальное извлечение марганца из шихты в сплав.

В первых двух опытах восстанавливался передельный МФШ, используемый на НЗФ для получения рафинированных марганцевых сплавов. В ванну электропечи, футерованную подовой массой, загружался плавиковый шпат в количестве 50 кг, который плавился открытой дугой и доводился до жидкотекучего состояния в течение 30 мин, при этом температура расплава достигала 1500 °С. Затем в печь загружали шихту, состоящую из 40 кг МФШ и 8 кг кокса. Продолжительность первого опыта с момента загрузки шихты составляла 45 мин, а второго – 3 ч.

Масса сплава, полученного в результате первой плавки, составила 16.9 кг, второй плавки – 18.1 кг. Химический анализ (% мас.) продуктов первой и второй плавки, а также исходного МФШ приведен в табл. 18.

Таблица 18

Химический состав продуктов восстановительной плавки МФШ (% мас.)

	Mn	Fe	P	C	Si	SiO ₂
МФШ	37.4	0.4	0.018	–	–	29.2
Сплав 1	81.0	5.5	0.55	3.5	10.0	–
Шлак 1	7.6	–	–	–	–	12.0
Сплав 2	79.4	5.8	0.49	3.0	10.9	–
Шлак 2	3.2	0.1	–	–	–	9.5

Приведенные в табл. 18 данные свидетельствуют о следующем:

– соотносительный переход в сплав таких элементов, как Mn, Fe, P, C практически не зависит от времени;

– степень извлечения целевого продукта – марганца – зависит от времени: если в первом опыте она равна 91.4%, то во втором – 96.1%;

– со временем возрастают и потери марганца от улета: во втором опыте марганца меньше и в сплаве и в шлаке.

Обращает на себя внимание очень высокая степень извлечения марганца в сплав, достигающая 96.1%, по сравнению с обычной для производства ферромарганца на уровне 60% [62].

Уже первые эксперименты по восстановлению марганцевого сырья показали, что расплав-растворитель на основе плавикового шпата не вполне укладывается в понятие «металлургический шлак». Этот расплав, состоящий в основном из фторида кальция, даже на завершающем этапе плавки, когда в нем растворено 10–12% кремнезема, 5–7% оксида кальция и 2–3% оксида магния, характеризуется очень высокой жидкотекучестью и по консистенции напоминает воду, в чем можно легко убедиться с помощью опущенной в расплав штанги. При загрузке шихты в этот расплав, составляющие ее рудные оксиды растворяются буквально на глазах, как «сахар в горячей воде», по определению Ч. Холла [338]. На поверхности расплава в течение всей плавки

остаются только куски восстановителя – кокса. С высокой жидкотекучестью такого шлака связано, в частности, низкое остаточное содержание в нем марганца.

В третьем и четвертом опытах восстанавливался стандартный марганцевый агломерат, при этом количество кокса в шихте было увеличено вдвое – до 16 кг. Продолжительность третьего и четвертого опытов составляла 3 ч. Химический состав (% мас.) продуктов плавки, а также исходного агломерата приведен в табл. 19.

Таблица 19

Химический состав продуктов восстановительной плавки агломерата (% мас.)

	Mn	Fe	P	C	Si	SiO ₂	Al	Al ₂ O ₃
Агломерат	39.1	1.5	0.20	–	–	23.1	–	1.7
Сплав 3	77.2	9.5	0.46	3.3	8.6	–	0.10	–
Шлак 3	2.1	0.2	–	–	–	7.0	–	7.7
Сплав 4	80.2	6.3	0.55	3.8	6.9	–	0.15	–
Шлак 4	3.3	0.2	–	–	–	7.0	–	7.0

Приведенные в табл. 19 данные свидетельствуют, что увеличение загрузки кокса в шихту никак не сказалось на содержании углерода в сплаве. Следует отметить также, что содержание алюминия в сплаве 3 оказалось 0.10%, а в сплаве 4 – 0.15%, несмотря на то, что содержание оксида алюминия в исходном марганцевом агломерате было равным всего лишь 1.7%. В марганцевых ферросплавах содержание алюминия обычно находится в пределах 0.03–0.05% [62].

В пятом и шестом опытах восстанавливался марганцевый карбонатный концентрат крупностью –50 мм. Отличие пятого опыта от всех предыдущих заключалось в том, что в качестве растворителя в ванну печи загружали 25 кг фторида кальция и 25 кг возвратного шлака из третьего опыта, в котором кроме CaF₂ уже содержалось 7.0% SiO₂ и 7.7% Al₂O₃. В шестом опыте к 50 кг фторида кальция и 40 кг марганцевого концентрата было добавлено 5 кг глинозема с целью увеличения содержания алюминия в получаемом сплаве. Количество кокса в шихте в этих опытах равнялось 12 кг. Продолжительность плавки в пятом и шестом опытах была сокращена до 2 ч. Химический состав (% мас.) продуктов плавки и исходного концентрата приведен в табл. 20.

Таблица 20

Химический состав продуктов восстановительной плавки концентрата (% мас.)

	Mn	Fe	P	C	Si	SiO ₂	Al	Al ₂ O ₃
Концентрат	28.0	2.5	0.19	–	–	21.2	–	3.5
Сплав 5	75.9	14.4	0.80	3.9	3.9	–	0.20	–
Шлак 5	1.4	Сл.	–	–	–	8.0	–	15.9
Сплав 6	78.8	12.0	1.0	4.3	1.6	–	0.20	–
Шлак 6	0.8	0.13	–	–	–	5.5	–	28.0

Замена в пятом опыте половины фторида кальция на возвратный шлак из третьего опыта проводилась с целью выяснения возможности накопления в шлаке кремнезема и глинозема. Оказалось, что в шлаке 5 содержание оксида кремния равно 8.0%, тогда как в добавленном шлаке 3 его уже было 7.0%, то есть, оно сохранилось на прежнем уровне. Что касается содержания в шлаке 5 оксида алюминия, то оно возросло с 7.7% до 15.0%, или примерно в два раза. В шлаке 6 содержание оксида алюминия возросло до 28% из-за введения в шихту глинозема в количестве 5 кг, или 12.5% по отношению к марганцевому концентрату.

Как свидетельствуют данные из табл. 20, содержание алюминия в сплавах 5 и 6, по сравнению со сплавами 3 и 4, несколько возросло, несмотря на сокращение времени восстановления с 3 до 2 ч. Возможность углетермического восстановления оксида алюминия, растворенного в расплаве фторида кальция, не вызывает сомнений, однако добиться существенного его восстановления из расплава, содержащего оксиды железа, марганца и кремния, невозможно, пока все эти оксиды не будут восстановлены.

Поскольку степень восстановления каждого следующего оксида металла, представленного в табл. 11, зависит от степени восстановления всех предыдущих оксидов, то в шести описанных плавках полностью восстановились оксиды железа (следы в шлаке 5) и марганца (0.8% в шлаке 6), а также в значительной степени оксид кремния (во втором опыте 10.9% в сплаве и 9.5% в шлаке), но не восстановился оксид алюминия.

В третьем опыте из марганцевого агломерата было получено 12 кг ферромарганца, при этом расход электроэнергии на его получение в пересчете на 1 т составил около 3000 кВтч, в то время как в существующих производствах этот показатель находится в пределах 3800–4200 кВтч [62]. Эта разница обусловлена руднотермическим режимом плавки, в котором нагрев расплава происходит по режиму электросопротивления, а не открытой дугой.

В целом, опытные плавки ферромарганца, проведенные на НЗФ, показали возможность восстановления любых видов марганцевого сырья, а также наметили пути повышения извлечения марганца из шихты в сплав [126].

Следующая опытно-промышленная восстановительная плавка марганцевого концентрата была проведена в цехе электрошлакового переплава ОАО «Ижорские заводы» на промышленной печи РКЗ–2ФС–Н1 в соответствии со специально разработанной автором и технологами цеха «Программой проведения опытно-промышленных плавок» от 22.04.99. [129].

Стандартная трехфазная руднотермическая круглая закрытая печь РКЗ–2ФС–Н1 с выкатной ванной, предназначенная для плавки флюса на основе плавленого шпата, показана на рис. 32. Печь оборудована установкой мокрой газоочистки. Ванна печи, футерованная угольными блоками, имеет диаметр 1435 мм и высоту 1335 мм. Печь снабжена тремя графитированными электродами диаметром 150 мм, запитанными на трансформатор мощностью

2000 кВА. Вторичное напряжение – 81.6–180 В, максимальный ток электрода – 11 800 А.

Для проведения восстановительной плавки было подготовлено 1520 кг марганцевого концентрата крупностью –1.5 мм, содержащего 41.5% или 630 кг марганца и 320 кг прокатной окалины крупностью –1.25 мм, содержащей 72% или 230 кг железа. В качестве восстановителя использовался металлургический кокс, содержащий 80% углерода.



Рис. 32. Руднотермическая печь РКЗ-2ФС-Н1 с выкатной ванной

Вследствие неправильного приготовления шихты, в которую сразу задали не только концентрат и окалину, но и кокс, восстановительная плавка марганцевого концентрата разделилась на три самостоятельных этапа.

На первом этапе плавки в ванну печи загружалась смесь плавикового шпата ($92\% \text{CaF}_2$) в количестве 100 кг и электроплавленного флюса АНФ–32 ($40.4\% \text{CaF}_2$) в количестве 200 кг, которая плавилась открытой дугой и доводилась до жидкоподвижного состояния в руднотермическом режиме. Затем в ванну печи в течение трех часов частями загружалась шихта, состоящая из 1280 кг марганцевого концентрата, 320 кг окалины и 400 кг металлургического кокса крупностью –1 мм.

После загрузки в печь смеси марганцевого концентрата и металлургического кокса в плавку добавили еще 300 кг флюса АНФ–32. На первом этапе удалось добиться полного растворения оксидных составляющих шихты в расплаве на основе плавикового шпата, однако из-за образовавшейся на поверхности расплава сплошной коксовой «шубы» не удалось перевести электроплавку в руднотермический режим. Печь работала в периодическом дуговом режиме в течение 1.5 часа, после чего плавка была остановлена и шлако

вый расплав был выпущен через выпускное отверстие печи в шлаковню. Полученный в результате плавки шлак, насыщенный оксидами, имел следующий химический состав (% мас.): CaF_2 – 18.5; MnO – 35.5; FeO – 1.9; Al_2O_3 – 10.5; SiO_2 – 17.4; CaO – 6.8.

На втором этапе в ванну печи был загружен шлак предыдущей плавки, а также плавиновый шпат в количестве 300 кг, флюс АНФ–32 в количестве 50 кг и флюс АНФ–6 (61.0% CaF_2) в количестве 200 кг. После розжига печи в дуговом режиме и перехода плавки в руднотермический режим в печь был загружен марганцевый концентрат в количестве 240 кг (рис. 33). Продолжительность собственно восстановительного процесса составила 1 ч. В результате плавки было получено 470 кг сплава, содержащего 8.4% или 40 кг марганца (железо в сплав перешло из металлизированных окатышей, применяемых для розжига), и шлак следующего химического состава (% мас.): CaF_2 – 20.0; MnO – 31.7; FeO – 0.58; Al_2O_3 – 10.1; SiO_2 – 14.1; CaO – 10.2.



Рис. 33. Загрузка марганцевого концентрата в руднотермическую печь РКЗ-2ФС-Н1

На третьем этапе плавки в ванну печи первоначально были загружены 470 кг сплава предыдущей плавки и часть шлака предыдущей плавки. Розжиг печи начали в 11³⁰, переход плавки в руднотермический режим был осуществлен в 13³⁰, после чего в печь через загрузочное окно в течение 45 мин. загрузили весь оставшийся шлак предыдущей плавки. С 14¹⁵ до 14⁵⁰ происходило

расплавление загруженного шлака и разогрев расплава. Затем (с 14⁵⁰ до 16⁰⁰) в процессе плавки происходило, в основном, восстановление железа из окалины и марганцевого концентрата, а по достижении содержания железа в шлаке 0.2%, начался процесс восстановления марганца из его оксида, который продолжался 4 ч 30 мин. В течение всей плавки в расплав добавляли некоторое количество восстановителя. В 20³⁰ плавка была остановлена, металл и шлак выпущены через выпускное отверстие печи в шлаковню (рис. 34, 35).



Рис. 34. Выпуск шлака плавки ферромарганца из печи РКЗ-2ФС-Н1

Разделка плавки показала, что в результате эксперимента было получено 850 кг ферромарганца (рис. 36, 37) и 1100 кг шлака. Химический состав исходного концентрата и продуктов плавки (% мас.) представлен в табл. 21.

Таблица 21
Химический состав марганцевого концентрата и продуктов плавки (% мас.)

	Mn	Fe	P	Si	C	S	SiO ₂	MnO	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	CaF ₂
Концентрат	41.5											
Сплав	50.9	39.0	0.41	1.9	7.2	0.004						
Шлак							18.22	1.7	0.19	16.5	24.3	31.3

По результатам плавки были сделаны следующие выводы [130]:

- в шихту применялся неокускованный марганцевый концентрат;
- при восстановлении оксидов марганца и железа из расплава плавикового шпата был получен высокоуглеродистый ферромарганец;
- содержание марганца в шлаке доведено до 1.3% (1.7% MnO), хотя в обычном производстве содержание марганца в шлаке составляет 12–15%;
- полученный шлак является обратным;

– несмотря на многостадийность процесса извлечение марганца из концентрата в сплав составило 430 кг или 68% (60–65% в стандартном производстве),

– расход электроэнергии на восстановление 850 кг ферромарганца (без учета розжига и разогрева печи) составил 4176 кВтч.



Рис. 35. Выпуск ферромарганца из печи РКЗ-2ФС-Н1

Результаты анализа шлака на содержание оксидов марганца и железа в шлаке в процессе плавки представлены в табл. 22.

Таблица 22

Химический состав шлака плавки марганцевого концентрата

№ п/п	Время	Содержание в шлаке (% мас.)	
		MnO	FeO
1	14 ¹⁵	31.3	0.60
2	14 ⁵⁰	31.0	0.55
3	15 ²⁰	28.9	0.35
4	15 ⁰⁰	27.0	0.20
5	16 ³⁵	23.3	0.20
6	17 ¹⁵	19.6	0.20
7	17 ⁴⁵	15.6	0.20
8	18 ³⁰	9.7	0.03
9	19 ⁰⁰	7.6	0.05
10	19 ³⁰	5.2	0.05
11	20 ¹⁰	3.9	0.03
12	20 ³⁰	1.7	0.019



Рис. 36. Ферромарганец в шлаковне



Рис. 37. Образцы ферромарганца, выплавленного в печи РКЗ-2ФС-Н1

На рис. 38 показан график зависимости концентраций MnO и FeO в расплаве от времени, составленный по данным табл. 22. Из этого графика следует, что скорость восстановления твердым углеродом оксидов марганца и железа из расплава фторида кальция, практически не зависит от концентрации в расплаве восстанавливаемого оксида. На первом этапе изменение концентрации оксида марганца в расплаве зависит от содержания в расплаве оксида железа, интенсивное восстановление оксида марганца начинается после снижения концентрации оксида железа в расплаве до 0.2%. Затем изменение

концентрации оксида марганца зависит лишь от времени, причем эта зависимость носит линейный характер. Даже при уменьшении концентрации оксида марганца в расплаве до 1.7%, его восстановление не прекращается.

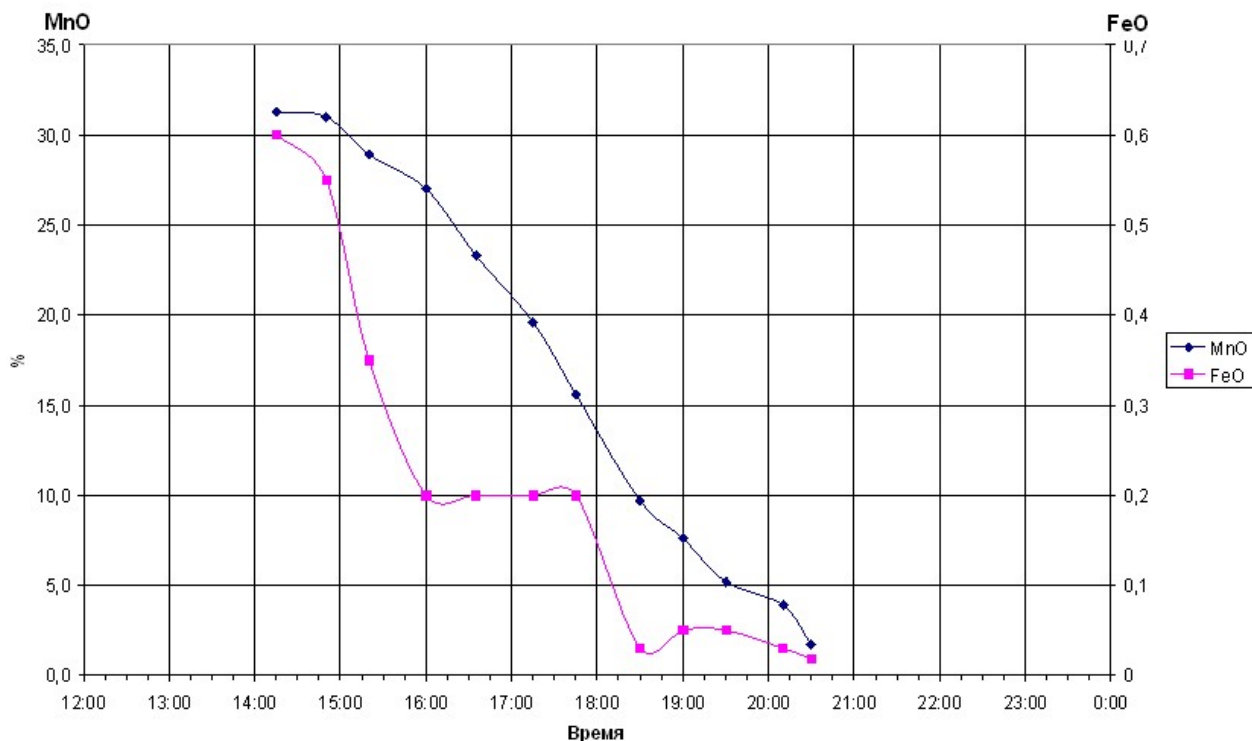


Рис. 38. Зависимость концентрации оксидов марганца и железа в расплаве плавикового шпата от времени.

Если учесть, что взаимодействие оксида марганца с твердым углеродом описывается реакцией {2.5}, то скорость восстановления оксида марганца не зависит и от реакционной способности восстановителя. (Подобная зависимость концентрации оксида в расплаве от времени была получена и при восстановлении хромовой руды, поэтому возможный механизм взаимодействия твердого углерода с оксидами марганца и хрома, растворенными в расплаве плавикового шпата, изложен в разделе 3.4).

Результаты опытно-промышленной плавки марганцевого концентрата в цехе ЭШП ОАО «Ижорские заводы» и выводы, касающиеся механизма угле-термического восстановления оксида марганца, растворенного в расплаве плавикового шпата, опубликованы в работах [132, 144, 149, 150, 160].

Следующая промышленная плавка была проведена 30.04.04. в шлакоплавильном цехе ОАО «Челябинский ТПЗ» в соответствии с «Технологической картой» [160], а также на основании «Протокола совещания о проведении опытной плавки ферромарганца на печи РКЗ–4,5ИФ–1» от 02.03.04. и «Технологического задания на проведение опытно-промышленной плавки марганцевого концентрата с получением высокоуглеродистого ферромарганца» от 29.04.04.

Для проведения плавки был завезен со шлакоотвала ранее забракованный плавильный стакан ($D = 2300$ мм; $H = 1700$ мм), зачищен и зафутерован электродной массой в количестве 25 т, а затем разогрет и обожжен в течение $12 + 60 = 72$ ч. Расход природного газа на разогрев и обжиг плавильного стакана составил $12\,000\text{ м}^3$.

Кроме того, для плавки подготовили следующие шихтовые материалы:

- марганцевый концентрат – 12 000 кг;
- плавиковый шпат – 1000 кг;
- металлическая стружка – 500 кг;
- восстановитель (углеродная масса УМ–1) – 1550 кг.

Химический состав шихтовых материалов (% мас.) приведен в табл. 23.

Таблица 23

Химический состав шихтовых материалов (% мас.)

	Mn	Si	Fe	Al ₂ O ₃	P	CaO	C	S	CaF ₂
Марганцевый концентрат	42.5	20.0	1.2	2.0	0.17	4.1	–	0.15	–
Плавиковый шпат	–	6.0	–	–	–	–	–	–	91.0
Металлическая стружка	–	–	100	–	–	–	–	–	–
Восстановитель (УМ–1)	–	10.0	–	–	–	–	66.0	0.3	–

Плавка была начата в 9⁵⁵, марганцевый концентрат в электропечь задавали через каждые 5–10 мин по 250 кг.

Общая масса слитого в грануляционный бассейн шлака составила 4 900 кг. С началом появления в шлаке металла слив шлака был прекращен.

Расплав ферромарганца был оставлен в плавильном стакане электропечи до 01.05.04., а затем плавильный стакан был снят с электропечи для дальнейшего остывания на площадке плавильного отделения.

В дальнейшем 05.05.04. было установлено, что остывший ферромарганец в плавильном стакане имеет три слоя: верхний темно-серый в виде пленки толщиной до 50 мм (№ 1), средний слой металлического порошка (№ 2) и нижний – кусковой (№ 3).

Масса каждого слоя и химический состав (% мас.) приведены в табл. 24.

Таблица 24

Масса и химический состав (% мас.) полученного ферромарганца

	Mn	Fe	Si	Al	S	P	C	Ca	Масса, кг
№ 1	69.0	10.0	7.2	1.3	0.003	0.31	4.7	5.0	3968
№ 2	71.7	10.4	6.5	1.3	0.002	0.39	5.2	4.7	
№ 3	69.9	14.8	5.4	2.3	0.004	0.30	6.9	–	726
Шлак	18.8	–	41.9	17.4	–	–	–	19.1	4900

Из данных, приведенных в табл. 23 и 24, можно сделать следующие выводы:

- в исходном марганцевом концентрате содержалось 42.5%, или 5100 кг марганца, а также 2.0% Al_2O_3 или 166 кг алюминия;
- в процессе плавки не проводился анализ шлака на марганец и железо, поэтому процесс остановили задолго до полного восстановления марганца;
- тем не менее, извлечение марганца в сплав составило ~ 3300 кг или около 65%, то есть на уровне промышленных показателей;
- алюминия в сплаве оказалось 73 кг, то есть, извлечение алюминия составило ~ 44% (анализ шлака на алюминий, скорее всего, был проведен неправильно);
- обращает внимание весьма низкое содержание серы в ферромарганце, хотя содержание фосфора довольно высокое;
- как и при выплавке ферроникеля (см. раздел 3.2) произошло восстановление кальция, который перешел в сплав (4.7 и 5.0%).

Кроме того, после очистки плавильного стакана от ферромарганца было установлено, что его футеровка имеет значительный износ: вес стакана до начала плавки составлял 37 257 кг, а после окончания плавки – 36 282 кг.

По результатам опытно-промышленной плавки металлургами шлакоплавильного цеха и технологического управления ОАО «ЧТПЗ» были сделаны следующие выводы [319]:

1. Опытная плавка высокоуглеродистого ферромарганца, проведенная в шлакоплавильном цехе, принципиально подтверждает возможность производства марганцевых сплавов в условиях цеха. Получено 4694 кг ферромарганца, соответствующего марке FeMn–70.

2. Необходима разработка целевой программы, направленной на отработку технологии производства ферросплавов в условиях ОАО «ЧТПЗ».

3. Необходима реконструкция плавильного оборудования шлакоплавильного цеха с изменением материала огнеупорной кладки плавильных тиглей с одновременной модернизацией системы охлаждения пылегазоотсоса из электропечи.

4. Необходима разработка технологии слива и разливки как шлака, так и сплавов из электропечи с дальнейшей переработкой и вывозом из цеха как готовой продукции, так и отходов производства.

5. Необходимы испытания полученного сплава как порошкообразного, так и кускового при производстве стали в условиях мартеновского цеха ОАО «ЧТПЗ», при производстве сварочных электродов или в других сопоставимых условиях.

Соглашаясь с выводами металлургов ОАО «ЧТПЗ», автор еще раз отмечает, что применение в восстановительном процессе расплава плавикового шпата позволяет организовать производство ферромарганца практически на любом участке, оборудованном шлакоплавильными печами.

3.4. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОХРОМА

В процессе разработки технологии восстановления твердым углеродом оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, особое внимание уделялось автором хромовой руде, мелкие фракции которой практически не поддаются высокотемпературной агломерации, а их окускование на различных связках затруднено вследствие огромных объемов сырья. Закономерным итогом большого количества лабораторных и опытно-промышленных восстановительных электроплавов хромового сырья стало создание в обычном литейном цехе на базе дуговой сталеплавильной печи ДС–6Н1 промышленного участка по производству высокоуглеродистого феррохрома из неокускованной хромовой руды.

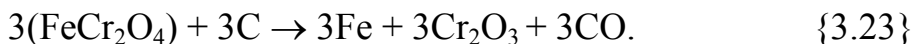
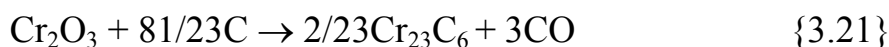
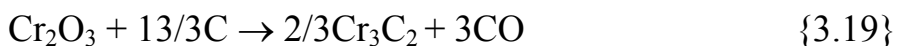
Современные ферросплавные производства выпускают следующие виды хромовых ферросплавов [42, 56, 62, 350, 358]:

- высокоуглеродистый ($\geq 6\%$ С), среднеуглеродистый (1–4% С) и низкоуглеродистый ($<0.06\%$ С) феррохром с различными допустимыми пределами концентрации серы, фосфора и других примесей;

- ферросиликохром с широким содержанием кремния (10–48%) и хрома (28–55%), а также примесями углерода, фосфора и других элементов;

- металлический хром алюминотермического способа получения, содержащий 97.0–99.0% Cr.

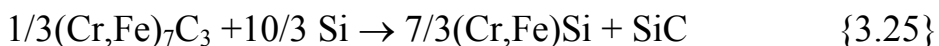
Высокоуглеродистый (передельный) феррохром ПФХ получают путем восстановления оксидов хрома и железа непосредственно из хромовой руды по реакциям:



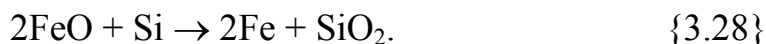
Поскольку температура химического равновесия ($\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$) для реакции {3.22} составляет 1514 К, а для реакций {3.19–3.21} соответственно 1428 К, 1402 К и 1423 К, считается, что при восстановлении оксида хрома твердым углеродом термодинамически более выгодно образование карбидов хрома.

Передельный ферросиликохром (ФСХ) получают путем восстановления углеродом кремнезема (кварцитов) в присутствии высокоуглеродистого феррохрома по реакциям:





Низкоуглеродистый феррохром (ФХ) получают путем восстановления оксидов железа и хрома из хромовой руды кремнием ферросиликохрома по реакциям:



Высокоуглеродистый феррохром (ПФХ), представляющий в основном сплав хрома железа и углерода, предназначен, в частности, для производства ферросиликохрома в качестве составной части шихты, вносящей хром. Химический состав передельного феррохрома (% мас.) представлен в табл. 25, заимствованной из работы [62].

Таблица 25.
Химический состав передельного феррохрома (% мас.) [62]

Марка	C	Cr	Si	Fe	S	P
ФХ 800	7.88	71.25	0.24	20.55	0.044	0.022
ФХ 900	8.42	69.23	0.26	22.02	0.038	0.018

Температура плавления углеродистого феррохрома $\sim 1550^\circ\text{C}$. Для выпуска металла из печи его необходимо нагреть до $1650\text{--}1700^\circ\text{C}$. Нагрев сплава производится через шлак, поэтому температура шлака должна быть не менее 1700°C . При использовании магнезиальных руд для обеспечения нормальной жидкотекучести при необходимой температуре нагрева шлака, его состав должен быть следующим (% мас.): SiO_2 – 35–37; MgO – 37–40; Al_2O_3 – 20–25; Cr_2O_3 – 4–5.

Условия расчета шихты при производстве углеродистого феррохрома базируются на следующих показателях (%):

- восстановление хрома из руды – 94.0;
- восстановление железа из руды – 98.0;
- содержание кремния в сплаве – 0.6;
- содержание углерода в сплаве – 8.0;
- содержание золы в коксе – 11.7;
- содержание железа в стружке – 95.0.

Удельный расход шихтовых материалов (кг/т) и электроэнергии при выплавке передельного феррохрома ($\text{Cr} \geq 69\%$; $\text{C} \geq 6\%$) представлен в табл. 26, взятой из работы [62].

Дополнительные сложности выплавки высокоуглеродистого феррохрома вызваны ограничениями по применению в шихту хромовой руды: во-первых, по технологическим условиям восстановительной плавки, которая ведется на

твердой завалке шихтовых материалов, не используется руда крупностью –10 мм, во-вторых, в шихту практически не применяется даже крупнокусковая руда, если она содержит менее 50% Cr_2O_3 .

Таблица 26

Удельный расход материалов на выплавку передельного феррохрома (кг/т)[62]

	Завод А	Завод Б
Хромовая руда (50 % Cr_2O_3)	1985	2053
Кварцит	33	2
Коксик	55	286
Полукокс	–	91
Каменный уголь	154	30
Стальная стружка	13	–
Шлак ферросиликохрома	86	–
Электродная масса	32	21
Электроэнергия кВт·ч/т	3416	3132

Если же учесть затруднения, связанные с окускованием и агломерацией измельченного сырья, вследствие чего руда, содержащая менее 50% Cr_2O_3 , практически не обогащается, то в производстве феррохрома используются фактически только богатые крупнокусковые руды, при этом отсеvy (–10 мм) хромовых руд до настоящего времени не находят широкого применения.

Для изучения возможности вовлечения в производство неокускованного хромового сырья были проведены опыты по получению высоко- и низкоуглеродистого феррохрома из фракции –10 мм, поскольку технология восстановления твердым углеродом оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, позволяет использовать мелкую шихту.

В сентябре 1998 г по соглашению с руководством Челябинского электрометаллургического комбината для проведения экспериментальной восстановительной электроплавки в техническом отделе ЧЭМК было получено 50 кг мелкой хромовой руды (–2.5 мм) с химическим составом (% мас.): Cr_2O_3 – 46.80; FeO – 11.80; MgO – 20.90; Al_2O_3 – 6.90; SiO_2 – 9.10.

Первая опытная плавка хромовой руды проводилась на промплощадке ЗАО «Башкирская золотодобывающая компания» в опытной руднотермической печи снабженной графитированными электродами, запитанными на однофазный трансформатор ОСУ–100/05 мощностью 100 кВА (рис. 28).

Поскольку ванна печи для плавки золотосодержащих продуктов футеруется оксидными огнеупорами, растворимыми в расплаве плавикового шпата, то для эксперимента была специально изготовлена гарниссажная ванна в виде водоорошаемого металлического кожуха, позволяющая загружать до 50 кг шихтовых материалов и предназначенная для плавки на блок (рис. 39).

В ванну печи загружали плавиковый шпат, плавил открытой дугой и доводили в руднотермическом режиме до температуры 1450–1500 °С. Затем в печь частями загружали шихту, состоящую из хромовой руды и восстанови

теля (электродного лома). Всего было загружено 18 кг руды и 3 кг восстановителя, плавка продолжалась 40 мин, процесс восстановления фиксировался по горению оксида углерода над ванной печи. Плавка была остановлена из-за перегрева кожуха, последующая разделка плавки показала, что на подине печи образовался конгломерат из корольков сплава массой 8.1 кг следующего состава (% мас.): Cr – 60.1; Fe – 29.8; C – 8.9; P – 0.03 [119, 124,].

Опытная плавка впервые показала принципиальную возможность получения кондиционного феррохрома из мелкой (–2.5 мм) хромой руды.

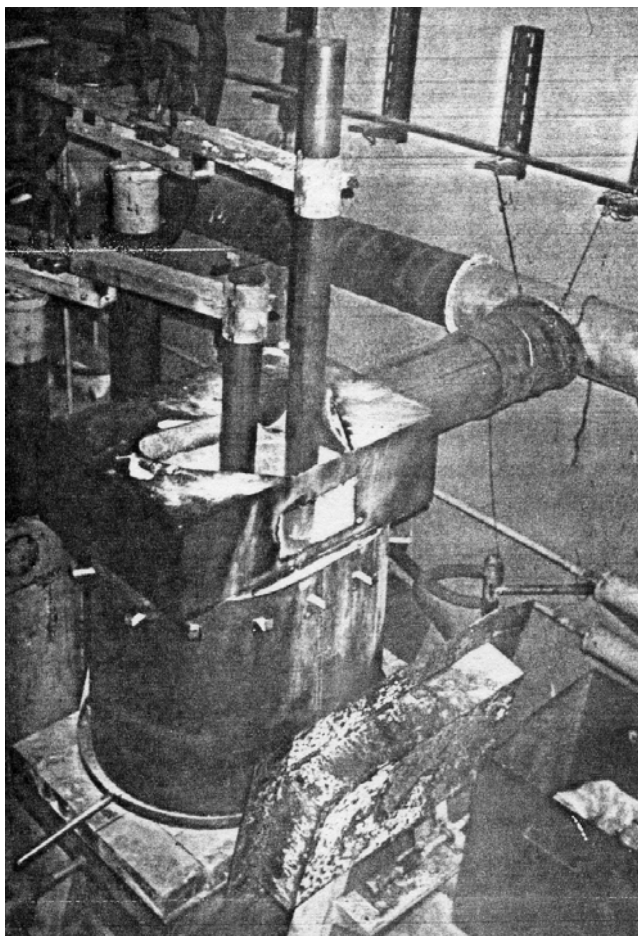


Рис. 39. Опытная гарниссажная рудотермическая печь с водоохлаждаемым металлическим кожухом.

Следующая опытно-промышленная плавка отсевов хромовой руды была проведена в цехе электрошлакового переплава ОАО «Ижорские заводы» на промышленной печи РКЗ–2ФС–Н1 в соответствии со специально разработанной автором и технологами цеха «Программой проведения опытно-промышленных плавок» от 22.04.99 [129].

(Стандартная рудотермическая печь РКЗ–2ФС–Н1 для плавки флюса на основе плавикового шпата описана в разделе 3.3. и показана на рис. 32).

Для проведения восстановительной электроплавки подготовили 1700 кг отсеков хромовой руды крупностью –2.0 мм, содержащей 47% Cr_2O_3 или 546

кг хрома, и 11.92% FeO или 158 кг железа. Восстановителем служил металлургический кокс крупностью –1.0 мм, содержащий 80% углерода.

Поскольку от предыдущей плавки ферромарганца на печи РКЗ–2ФС–Н1 осталось 1100 кг оборотного шлака, имеющего химический состав (% мас.): SiO_2 – 18.2; MnO – 1.7; FeO – 0.19; Al_2O_3 – 16.5; CaO – 24.3; CaF_2 – 31.3, было решено выплавку феррохрома провести на этом шлаке.

В ванну печи загрузили 300 кг крупнокускового шлака и 100 кг металлизированных окатышей для розжига дуги. Розжиг печи начали в 11³⁰, на рудно-термический режим перешли в 13³⁰, после чего через загрузочное окно в течение 45 мин загрузили оставшиеся 800 кг шлака. С 14¹⁵ до 15⁰⁰ происходило расплавление загруженного шлака и разогрев расплава до 1550–1600 °С. Затем в течение часа (с 15⁰⁰ до 16⁰⁰) в печь была загружена вся хромовая руда (1700 кг), после чего в печь частями загрузили 300 кг кокса (рис. 40).



Рис. 40. Подача кокса через загрузочное окно в печь РКЗ-2ФС-Н1 сопровождается восстановлением, что фиксируется по горению оксида углерода над ванной печи.

В процессе плавки отбирались пробы шлака на анализ для определения изменения содержания оксида хрома в шлаке. Результаты химического анализа шлака (% мас.) в процессе плавки представлены в табл 27.

Несмотря на значительное уменьшение содержания хрома в шлаке уже к 18⁴⁵, плавку вели до 21⁰⁰, после чего плавка была остановлена, металл и шлак слиты через выпускное отверстие печи в шлаковню. В результате плавки было получено около 780 кг феррохрома (рис. 41) и 1100 кг шлака (рис. 42).

Химический состав полученного сплава (% мас.) приведен в табл. 28, а химический состав исходной руды и шлака – в табл. 29.

Таблица 27

Химический состав шлака в процессе плавки хромовой руды

№ п/п	Время	Содержание в шлаке (% мас.)						
		Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	CaF ₂
1	16 ²⁰	35.0	4.5	12.0	9.0	16.0	13.0	9.0
2	17 ⁴⁵	18.0	0.65	—	—	—	—	—
3	18 ⁴⁵	6.0	0.50	18.0	16.0	21.0	22.0	12.0
4	21 ⁰⁰	1.5	0.46	18.0	16.0	21.0	24.3	13.2

Таблица 28

Химический состав полученного сплава (% мас.)

	Cr	Fe	P	Si	Mn	Ca	S
Сплав	69.0	22.0	0.08	0.1	1.5	6.8	0.008

Таблица 29

Химический состав хромовой руды и полученного шлака (% мас.)

	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	CaF ₂
Хромовая руда	47.0	8.9	—	11.92	—	10.0	—	
Шлак	1.5	18.0	1.0	0.46	16.0	21.0	24.3	13.2



Рис. 41. Образцы феррохрома, выплавленного в печи РКЗ-2ФС-Н1

По результатам проведенной плавки хромовой руды были сделаны следующие выводы [131]:

– при проведении электроплавки использовалась неокускованная хромовая руда крупностью –2.0 мм;

- в результате плавки получен кондиционный высокоуглеродистый феррохром, содержащий 69.0% Cr;
- извлечение хрома из руды в сплав составило 530 кг или 97%;
- полученный феррохром имеет весьма низкое содержание фосфора и серы;
- полученный феррохром имеет весьма высокое содержание кальция;
- при восстановительной плавке и феррохрома, и ферромарганца можно добиться остаточного содержания оксида в шлаке на уровне 1.5%;
- вторичный шлак сохраняет жидкотекучесть даже при содержании фторида кальция на уровне 13% и тоже является оборотным;
- расход электроэнергии на получение феррохрома ($16^{20} - 18^{45}$) составил 2880 кВтч.



Рис. 42. Шлак плавки феррохрома в печи РКЗ-2ФС-Н1

На рис. 43 изображен график зависимости концентрации оксида хрома в расплаве от времени, построенный по данным табл. 27, из которого следует, что скорость восстановления твердым углеродом оксида хрома практически не зависит от его концентрации в расплаве. Скорость не зависит и от содержания в расплаве оксида железа – изменение концентрации оксида хрома зависит только от времени. Поскольку взаимодействие оксида хрома в расплаве с углеродом описывается реакцией {2.5}, то скорость его восстановления не зависит и от реакционной способности восстановителя.

При уменьшении концентрации оксида до определенного уровня (5–6%) его восстановление замедляется. Это означает, что для достижения приемлемых скоростей восстановления оксида хрома из руды необходимо поддерживать его концентрацию в расплаве на уровне 10%.

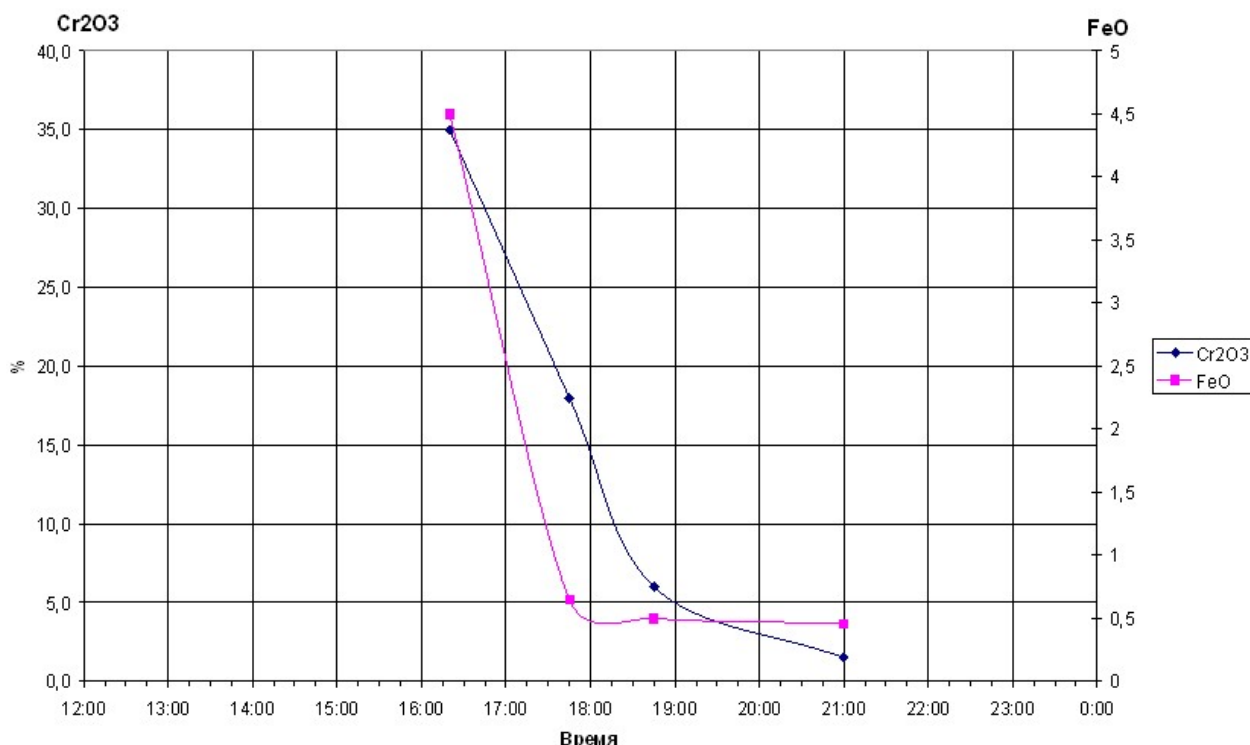


Рис. 43. Зависимость концентрации оксидов хрома и железа в расплаве плавикового шпата от времени.

Сравнительный анализ графиков зависимости концентрации оксида марганца (рис. 38) и оксида хрома (рис. 43) в расплаве от времени позволяет судить о возможном механизме взаимодействия этих оксидов с твердым углеродом. Учитывая, что скорость химической реакции выражается зависимостью $V = k[C_1][C_2]$, где C_1 и C_2 – концентрации реагирующих веществ, а концентрацию восстановителя (твердого углерода) можно считать постоянной, можно заметить, что и концентрация восстанавливаемого оксида также является постоянной.

Вероятно, основная часть исходного оксида присутствует в шлаке как эвтектическая составляющая, а меньшая часть – в виде раствора в расплаве фторида кальция. Восстановление твердым углеродом оксида идет именно из его раствора в расплаве, а концентрация оксида в растворе является величиной постоянной – в раствор непрерывно переходит эвтектическая составляющая оксида, поддерживая его в насыщенном состоянии. И только после того, как весь восстанавливаемый оксид перейдет в раствор и концентрация оксида в растворе начнет уменьшаться, скорость восстановления также снижается, что отражается на графике.

Это хорошо видно по остаточным концентрациям оксидов марганца и хрома в шлаке. Скорость восстановления оксида марганца не снижается даже при содержании в расплаве 1,7% MnO – это означает, что растворимость MnO в расплаве фторида кальция (содержание которого в шлаке составляет 31,3%) менее 5%. Скорость восстановления оксида хрома заметно снижается

при уменьшении содержания Cr_2O_3 до 6% – это означает, что растворимость Cr_2O_3 в расплаве фторида кальция (содержание которого в шлаке составляет 13.2%) достигает 45%.

Результаты опытно-промышленной плавки мелкой хромовой руды с получением высокоуглеродистого феррохрома в цехе ЭШП ОАО «Ижорские заводы» и выводы, касающиеся механизма восстановления оксида хрома из расплава фторида кальция опубликованы в работах [144, 149, 150].

Как говорилось выше, низкоуглеродистый феррохром получают при восстановлении оксидов железа и хрома из хромовой руды кремнием ферросиликохрома, который в свою очередь производят из передельного высокоуглеродистого феррохрома. Для того, чтобы оценить суммарные затраты на производство низкоуглеродистого феррохрома, необходимо удельный расход шихтовых материалов и электроэнергии считать отдельно для каждой стадии, являющейся самостоятельным металлургическим процессом.

В табл. 26 представлены затраты шихтовых материалов и электроэнергии при выплавке высокоуглеродистого феррохрома.

Что касается передельного ферросиликохрома, то его получают бесшлаковым способом, основанным на восстановлении кремнезема из кварцитов углеродом в присутствии передельного феррохрома по реакциям {3.24–3.26}.

Выплавку ферросиликохрома осуществляют непрерывным процессом в стационарных и вращающихся рудовосстановительных электропечах мощностью 16.5–33 МВ·А с углеродистой футеровкой. Поскольку плавка ведется на твердой завалке, то в шихту можно использовать только кусковой кварцит (20–80 мм) и гранулированный передельный феррохром. Кроме того, для плавки используют стальную стружку, полукокс и коксик, отходы графитации электродов, отходы получения карбида кремния, содержащие SiC. Для увеличения газопроницаемости в шихту вводят древесные отходы.

Удельный расход шихтовых материалов (кг/т) и электроэнергии при выплавке ферросиликохрома ($\text{Si} \geq 48\%$; $\text{Cr} \geq 28\%$) представлен в табл. 30, взятой из работы [62].

Таблица 30

Удельный расход материалов на выплавку ферросиликохрома (кг/т) [62]

	А	Б	В	Г
Передельный феррохром	574	492	699	542
Кварцит	1366	1007	1662	1270
Стальная стружка	77	71	58	123
Коксик	115	346	545	567
Полукокс	275	237	—	—
Электродная масса	34	32	54	41
Электроэнергия кВт·ч/т	5390	5338	6121	5953

Если к затратам завода «А» из табл. 30 материалов и электроэнергии, требуемых для производства 1 т ферросиликохрома прибавить затраты завода

«А» из табл. 26 материалов и электроэнергии, требуемых на производство 0,574 т перепельного феррохрома, то удельные затраты на производство ферросиликохрома будут следующими (табл. 31).

Таблица 31

Удельный расход материалов на выплавку ферросиликохрома (кг/т)

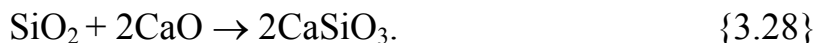
Хромовая руда	1140
Кварцит	1385
Стальная стружка	85
Коксик	147
Полукокс	275
Каменный уголь	154
Электродная масса	52
Шлак ферросиликохрома	86
Электроэнергия кВт·ч/т	7890

Удельные затраты шихтовых материалов и электроэнергии на производство ферросиликохрома выглядят впечатляюще, если учесть, что последний не является товарным продуктом, а служит только восстановителем для выплавки низкоуглеродистого феррохрома.

Низкоуглеродистый феррохром представляет собой сплав, применяемый прежде всего для производства нержавеющей стали, и имеет следующий химический состав (% мас.): Cr > 65; C < 0.06; Si < 1,5; P < 0.03; S < 0.02.

Технологический процесс выплавки феррохрома складывается из восстановления оксидов хрома и железа из хромовой руды кремнием ферросиликохрома по реакциям {3.27–3.28}.

Накопление в шлаке кремнезема SiO₂ затрудняет дальнейшее восстановление хрома, поэтому в шихту целенаправленно вводят оксид кальция, который связывает образовавшийся кремнезем в легкоплавкий силикат кальция по реакции:



Условия расчета шихты для выплавки низкоуглеродистого феррохрома силикотермическим способом базируются на следующих показателях (%):

- восстановление хрома из хромовой руды за счет кремния ферросиликохрома – 80;
- восстановление железа из хромовой руды – 98;
- полезное использование кремния ферросиликохрома – 75;
- массовая доля кремния в ферросиликохроме – 48.

Удельный расход шихтовых материалов и электроэнергии при выплавке низкоуглеродистого феррохрома силикотермическим методом по данным из работы [62] представлен в табл. 32.

Таблица 32

Удельный расход материалов на выплавку низкоуглеродистого феррохрома (кг/т)

Хромовая руда	1953
Ферросиликохром	681
Кальцинированная известь	1700
Электродная масса	15
Электроэнергия кВт·ч/т	2900

Если прибавить к этому затраты на производство 681 кг ферросиликохрома, то суммарный расход шихтовых материалов и электроэнергии на производство низкоуглеродистого феррохрома будет следующим (табл. 33).

Таблица 33

Суммарный расход материалов на выплавку низкоуглеродистого феррохрома (кг/т)

Хромовая руда	2729
Кварцит	943
Кальцинированная известь	1700
Стальная стружка	58
Коксик	100
Полукокс	187
Каменный уголь	105
Электродная масса	50
Шлак ферросиликохрома	86
Электроэнергия кВт·ч/т	8273

Из табл. 33 очевидным образом следует, что для выплавки одной тонны низкоуглеродистого феррохрома требуется сначала добыть и измельчить до крупности 20–80 мм около одной тонны кварцитов, а также произвести почти две тонны кальцинированной извести, затем нагреть эти компоненты до температуры процесса ($\sim 1800^\circ\text{C}$) и, наконец, перевести их в шлак!!

Если добавить к этому, что полезное использование кремния ферросиликохрома составляет 75%, а извлечение хрома из руды не превышает 85%, то понятны усилия металлургов, направленные на разработку процессов прямого получения низкоуглеродистого феррохрома [253, 295]. Но так как при восстановлении оксида хрома углеродом всегда первыми образуются карбиды хрома по реакциям {3.19–3.21}, считается, что получить безуглеродистый феррохром восстановлением хромовой руды углеродом невозможно.

Однако в результате восстановления отсевов гематитовой аглоруды в дуговой сталеплавильной печи ДС–6Н1 с использованием в качестве ванны водоохлаждаемого металлического кожуха было получено железо, содержащее 0.038% углерода (раздел 3.1).

Взаимодействие восстановленного железа с углеродом коксика, плавающего на поверхности расплава, приводит к образованию карбида железа по реакции [201]:



Карбид железа Fe_3C , имеющий температуру плавления 1127°C , и опускающийся в виде капель на подину печи сквозь шлак, насыщенный растворенным оксидом железа, реагирует с этим оксидом:



Углерод карбида расходуется на восстановление оксида железа по той же схеме, что и при окислении углерода в пудлинговом процессе окислительной плавки чугуна [226, 243].

Эксперимент по восстановлению железной руды показал, что для получения низкоуглеродистого металла требуется постоянно поддерживать в расплаве высокую концентрацию восстанавливаемого оксида, который служит окислителем для образующегося карбида.

Как говорилось выше, оксид хрома, растворенный в расплаве плавикового шпата, может восстанавливаться углеродом до карбида хрома или металлического хрома по реакциям {3.19–3.22}. Считается, что оксид хрома восстанавливается до карбидов потому, что температура химического равновесия реакций {3.19–3.21} несколько меньше, чем для реакции {3.22}, но вряд ли это соответствует действительности – разница температур составляет менее 100 K и все реакции {3.19–3.22} протекают параллельно [149].

С точки зрения химической термодинамики, например при восстановлении оксида кремния углеродом, первым должен восстанавливаться карбид кремния, а не металлический кремний поскольку для реакции:



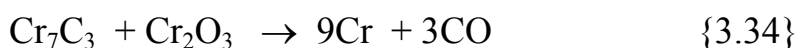
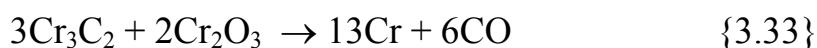
$\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$ при 1725 K (1452°C), а для реакции:

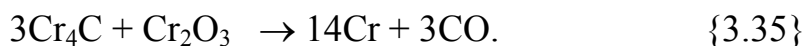


$\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$ при 1943 K (1670°C). Тем не менее, в печах для выплавки кремния происходит лишь незначительное образование карбида кремния [264].

Для того, чтобы получить из хромовой руды низкоуглеродистый феррохром следует осуществить процесс, схожий с пудлингованием чугуна. Для этого нужно, чтобы образующиеся по реакциям {3.19–3.21} карбиды хрома прореагировали с оксидом хрома, растворенным в шлаковом расплаве, с образованием металлического хрома и оксида углерода.

Теоретически реакция карбидов хрома с оксидом хрома может осуществляться следующими путями:





Термодинамические расчеты, проведенные автором для реакций {3.33–3.35} по данным работы [233] показали, что температура химического равновесия этих реакций составляет соответственно: {3.33} – 1788 К; {3.34} – 1954 К; {3.35} – 2073 К.

Течению реакций {3.33–3.35} способствует жидкое агрегатное состояние реагентов – карбидов хрома. В табл 34 приведены температуры плавления карбидов хрома и рассчитанные температуры равновесия реакций их взаимодействия с оксидом хрома.

Таблица 34
Параметры взаимодействия карбидов хрома с оксидом хрома

Карбид	Т плавления, °С	Т равновесия
Cr_3C_2	1890	1788 К (1515 °С)
Cr_7C_3	1780	1954 К (1681 °С)
Cr_4C	1520	2073 К (1800 °С)

Из табл. 34 следует, что при температуре расплава около 1900 °С все карбиды хрома могут находиться в расплавленном состоянии и взаимодействовать с оксидом хрома, растворенным в расплаве, что означает возможность выплавки низкоуглеродистого феррохрома.

Для экспериментального подтверждения изложенной концепции С.В. Дигонским и Н.А. Дубининым в лаборатории пирометаллургии ОАО МНПО «Полиметалл» была разработана и смонтирована гарниссажная руднотермическая печь (рис. 44, 45). Конструктивными особенностями печи являются кессонированный водоохлаждаемый кожух, свободно установленный на подине из магнезитового кирпича, торкретированный водоохлаждаемый свод и водоохлаждаемый газоход. Масса единовременно проплавляемой шихты составляет 300 кг, выпуск расплава осуществляется без наклона печи за счет оригинальной конструкции водоохлаждаемой летки, что позволяет закреплять газоход в стационарном состоянии и сводить к минимуму загазованность цеха. Максимальная температура расплава – 1600–1650 °С, температура воды на выходе из кессона – 85 °С при подаче водопроводной воды в кессон через полудюймовый штуцер [146].

Печь снабжена тремя графитовыми электродами диаметром 75 мм, питаемыми на трехфазный воздушный трансформатор ТХ–160 мощностью 160 кВА. Рабочее напряжение на электродах составляет 52.4 вольт, а максимальная сила тока достигает 1800 ампер.

В ходе эксперимента было проведено десять восстановительных электроплавов хромового концентрата крупностью – 0.2 мм следующего химического состава (% мас.): Cr_2O_3 – 59.2; FeO – 14.0; Al_2O_3 – 8.7; MgO – 16.2; SiO_2 –

1.8. (Концентрат был получен в результате дробления отсевов хромовой руды до крупности – 0.2 мм и последующего обогащения на столе СКЛ–0.5).

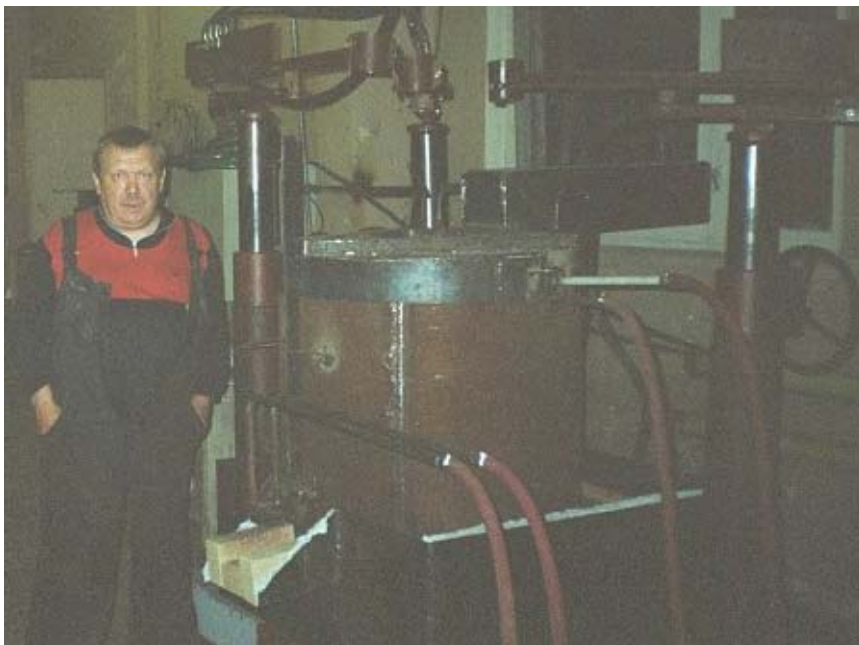


Рис. 44. Монтаж кессонированного кожуха гарнисажной руднотермической печи.

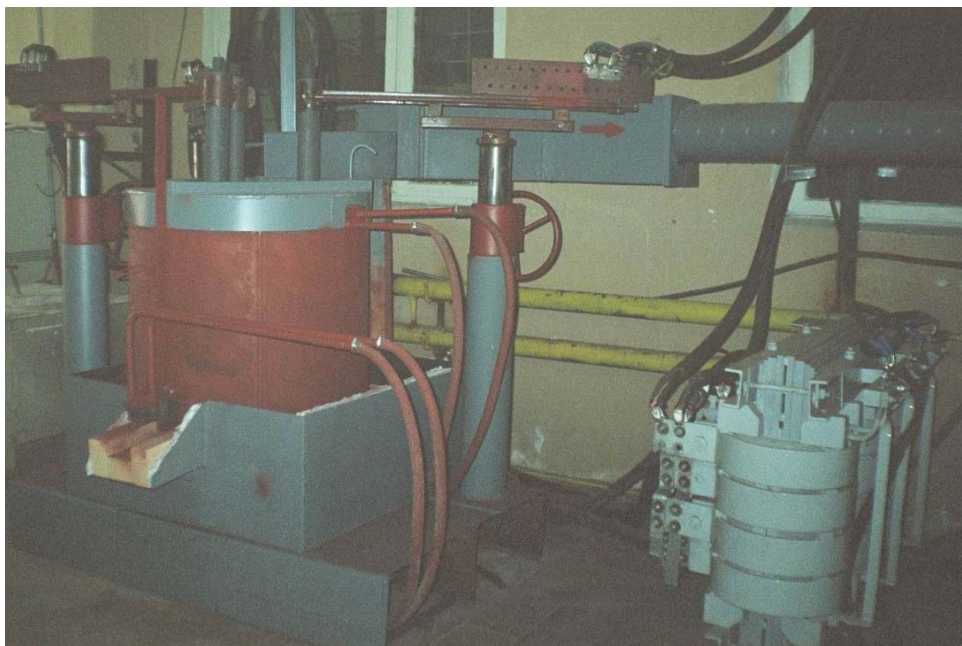


Рис. 45. Трехэлектродная гарнисажная руднотермическая печь конструкции С.В. Дигонского и Н.А. Дубинина.

Для первой плавки в ванну печи загрузили 200 кг плавикового шпата (флотоконцентрат, 85% CaF_2), расплавили его открытой дугой и в руднотермическом режиме довели до жидкотекучего состояния с температурой рас

плава 1600 °С. При этом на внутренней поверхности металлического кожуха и на огнеупорной подине образовался гарниссаж толщиной 10–30 мм, предохраняющий подину от растворения в расплаве плавикового шпата.

Затем в ванну печи в течение двух часов загрузили 25 кг лабораторного оксида хрома Cr_2O_3 марки «ЧДА». Плавку вели около 8 ч, напряжение низкой стороны составляло 52.4 В, сила тока 1400–1600 А.

В результате разделки плавки было обнаружено, что около 40 кг шлака насыщено металлическим хромом в дисперсном состоянии – хром удалось восстановить из оксида, но не удалось расплавить. Химический анализ показал, что в шлаке содержится 18.5% хрома и 0.16% углерода [140].

Для второй электроплавки в ванне печи расплавили 100 кг плавикового шпата и загрузили в расплав 40 кг шлака первой плавки, насыщенного хромом. Для того, чтобы получить жидкую металлическую фазу в виде феррохрома, в расплав добавили 20 кг подготовленного хромового концентрата крупностью –0.2 мм. Плавку вели 2 ч, в качестве восстановителя использовали древесный уголь, напряжение низкой стороны составляло 52.4 В, сила тока 1400–1600 А.

В результате разделки плавки было обнаружено 1.1 кг металлических корольков, рассеянных по шлаку. Химический анализ полученного сплава показал, что он представляет собой феррохром следующего состава (% мас.): Cr – 65.3; Fe – 31.6; Si – 0.46; C – 2.1.

Такое низкое содержание в сплаве углерода (2.1%) при относительно высоком содержании хрома (65.3%) при углетермическом восстановлении хромового концентрата объясняется, вероятно, насыщением сплава низкоуглеродистым хромом из шлака первой плавки (соотношение хрома и углерода в первой плавке более, чем сто к одному). Однако из этого факта следует, что при углетермическом восстановлении чистого оксида хрома значительного карбидообразования не происходит.

Точно также и при восстановлении чистого кремнезема всегда образуется металлический кремний по реакции {3.31}, а не карбид кремния по реакции {3.32}, хотя, как уже говорилось, с точки зрения химической термодинамики образование карбида кремния предпочтительнее в этом процессе. В то же время и при выплавке ферросилиция содержание углерода в последнем редко достигает 1% [62].

Для всех последующих плавок (3–10) в ванну печи загружали 75 кг плавикового шпата (85% CaF_2), расплавляли его открытой дугой и в руднотермическом режиме доводили расплав до температуры 1600 °С. Затем в ванну печи загружали хромовый концентрат со скоростью 1 кг/мин, а по окончании загрузки плавку замораживали.

Восстановление из концентрата оксидов железа и хрома осуществлялось углеродом графитированных электродов, процесс фиксировался по горению оксида углерода над поверхностью расплава. В каждой плавке было получено 1.5–2 кг сплава.

В табл. 35 приведены данные о количестве загруженного концентрата и о химическом составе (% мас.) полученных сплава и шлака.

Данные из табл. 35 свидетельствуют, что сплав из разных плавов весьма отличается по содержанию углерода, которое снижается с увеличением массы загружаемого концентрата и повышением содержания остаточного оксида хрома в шлаке.

Таблица 35

Химический состав полученных феррохрома и шлака

№ п/п	Концентрат, кг	Феррохром (% мас.)						Шлак (% мас.)	
		Cr	Fe	C	Si	P	S	Cr ₂ O ₃	CaF ₂
1	25	18.5		0.16					
2	65	65.3	31.6	2.1					
3	20	25.2	70.0	3.8	0.38	0.01	0.024		
4	20	25.7	69.5	4.6		0.04	0.038	23.9	
5	20	16.3	78.9	2.8		0.1	0.02	32.2	
6	20	64.5	28.4	6.2		0.01	0.012	8.0	
7	30	29,4	61,2	5,6				39,0	35,3
8	40	53,6	40,0	3,3				32,1	38,7
9	50	62,3	34,2	0,9				46,8	23,1
10	60	58,0	36,8	3,6				44,4	28,9

Возможность взаимодействия жидкого сплава с оксидами металлов, растворенными в расплаве плавикового шпата, наглядно демонстрируется на образце шлака, полученном при быстром охлаждении печи – корольки сплава, опускающиеся сквозь слой шлака на подину печи, застыли непосредственно в шлаке (рис. 46).



Рис. 46. Образец шлака на основе плавикового шпата, полученный при быстром охлаждении плавки. Черные пятна – древесный уголь, светлые точки – корольки сплава.

Результаты лабораторной плавки мелкой хромовой руды с получением низкоуглеродистого феррохрома и выводы, касающиеся возможного механизма взаимодействия в расплаве фторида кальция оксида хрома с его карбидами опубликованы в работах [136, 161].

Следующая опытная электроплавка хромовой руды была проведена для того, чтобы выяснить, как процесс восстановления оксидов хрома и железа зависит от применяемого галогенида, а точнее, чтобы показать, что расплав криолита не является исключением из общего ряда галогенидных расплавов. Для плавки была подготовлена руднотермическая печь, аналогичная изображенной на рис. 28, с ванной, футерованной графитовыми пластинами и подовой массой. Два графитированных электрода диаметром 75 мм запитывались на однофазный трансформатор ОСУ–100/05 мощностью 100 кВА.

В ванну печи загрузили 50 кг криолита, расплавили его открытой дугой и в руднотермическом режиме довели до жидкотекучего состояния с температурой 1200 °С. Затем в ванну печи загрузили обогащенный хромовый концентрат в количестве 10 кг, который растворился без остатка. Плавку вели 1.5 ч, в качестве восстановителя использовали древесный уголь, напряжение низкой стороны составляло 49.3 В, сила тока 1200 А.

В результате плавки было получено 3.6 кг феррохрома следующего химического состава (% мас.): Cr – 67.0; Fe – 21.6; Si – 0.44; C – 6.1; P – 0.02; S – 0.05. На рис. 47 изображен образец феррохрома, выплавленный с применением криолита.



Рис. 47. Образец феррохрома, выплавленный с использованием криолита.

Эксперимент по выплавке феррохрома повторили с тем только отличием, что вместо криолита в качестве галогенида применяли чистый лабораторный фторид натрия. В результате плавки также был получен феррохром с содержанием 60.3% хрома и 6.6% углерода.

Результаты опытов наглядно убеждают, что расплав криолита никак не выделяется в общем ряду фторидных расплавов и его роль сводится только к растворению оксидов, восстанавливаемых углестермическим путем.

Это, в свою очередь, служит дополнительным аргументом для опровержения исключительной роли криолита при получении алюминия в электролизерах и позволяет утверждать следующее:

- растворение оксида алюминия в расплаве криолита по физико-химическим условиям никак не отличается от растворения этого оксида в расплавах других фторидов, а также от растворения других оксидов в расплавленном криолите;

- поскольку осуществимо углестермическое восстановление любых оксидов металлов, растворенных в расплаве фторидов, в том числе и криолита, то нет никаких причин выделять оксид алюминия из этого ряда – он точно так же восстанавливается из расплава криолита углеродом анода;

- предотвратить окисление алюминия, восстановленного из фторидного расплава можно путем его сплавления с другим металлом, например, с кремнием.

3.5. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОСИЛИЦИЯ И СИЛИКОАЛЮМИНИЯ

Результаты экспериментов по восстановлению твердым углеродом оксидов кремния и алюминия, растворенных в расплаве плавикового шпата, рассмотрены в одном разделе, поскольку сырьем для опытной плавки ферросилиция изначально служили отсеvy солевого шлака плавки алюминиевого лома, вследствие чего полученный ферросилиций содержал значительное количество алюминия.

Как уже говорилось, при углетермическом восстановлении алюминия необходимо связать его, например с кремнием, как это происходит при выплавке силикоалюминия из различного алюмосиликатного сырья. Сплавы в системе алюминий – кремний образуются в любых соотношениях с эвтектикой при 577 °C (12.3% Si) и широко применяются в промышленности.

Однако в настоящее время эти сплавы, легированные различными элементами, получают путем сплавления кристаллического кремния и первичного алюминия, поскольку основным недостатком электротермического способа получения силикоалюминия является очень высокая – свыше 2000 °C – температура процесса в рудовосстановительных печах.

Так восстановление муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) нефтяным коксом протекает по реакции [62]:



$$\Delta G^\circ_T = 810828 - 365.1T \text{ кал},$$

отсюда $\Delta G^\circ_T = 0$, а $Kp = 1$ при 2221 K (1948 °C).

В то же время, получение электротермического алюминия в виде силикоалюминия имеет существенные достоинства [62]:

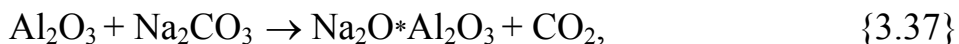
- значительная удельная мощность рудовосстановительных печей, превышающая мощность электролизеров;
- низкие капитальные затраты на строительство рудовосстановительных печей по сравнению со стоимостью глиноземных и электролизных цехов;
- отказ от преобразования переменного электрического тока в постоянный и, соответственно, уменьшение потерь электроэнергии;
- восстановление алюминия из сырья широко распространенными углеродистыми восстановителями;
- расширение рудной базы за счет применения различных алюмосиликатов и бедных бокситов, не применяемых для производства глинозема;
- отказ от получения глинозема из бокситов гидрометаллургическим способом.

Таким образом, промышленная реализация способа получения богатого алюминием сплава может значительно сократить потребление глинозема.

Главным рудным сырьем для производства глинозема являются бокситы, имеющие химический состав (% мас.): Al_2O_3 – 35–60; SiO_2 – 2–20; Fe_2O_3 – 2–

40; TiO_2 – 0.01–10. Основным способом выделения глинозема из бокситов является их обработка щелочью натрия с переводом оксида алюминия в водорастворимый алюминат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Недостатком такого способа является образование сложного силиката $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и, следовательно, потери оксида алюминия. По этой причине алюминиевое сырье жестко регламентируется по содержанию кремнезема, а для его классификации вводится так называемый кремниевый модуль – отношение содержания глинозема и кремнезема [1, 13, 294].

При значении кремниевого модуля 5–7 и выше, бокситы обрабатываются щелочью натрия напрямую в специальных автоклавах под давлением. При значении модуля ниже 5–7 бокситы подвергаются термообработке при температуре 1300 °С во вращающихся печах в присутствии известняка CaCO_3 и соды Na_2CO_3 . При нагреве оксид алюминия взаимодействует с содой с образованием уже упомянутого водорастворимого алюмината натрия по реакции:



а кремнезем связывается в нерастворимый силикат кальция по реакции:



Оба способа выделения глинозема весьма сложны, энергоемки и требуют больших затрат труда и времени. Если учесть, что для производства 1 т алюминия требуется около 2 т глинозема, 0.7 т анодной массы, 0.1 т криолита и других фторидов и около 18 МВтч электроэнергии [57, 58], то получение силимина путем сплавления электролитического алюминия с кремнием нельзя считать целесообразным.

Следует отметить, что из бокситов можно получать оксид алюминия не только в виде аморфного глинозема, но и в виде кристаллического электрокорунда, широко применяемого в абразивной промышленности. Нормальный электрокорунд получают путем восстановительной плавки бокситов, которые предварительно агломерируются и шихтуются с нефтяным коксом. Сущность процесса, осуществляемого в электропечах мощностью 10.5–16.5 МВА, заключается в восстановлении углеродом оксидов железа и кремния с образованием ферросилиция (8–12% Si) и обогащении шлакового расплава оксидом алюминия (96–98%), который выпускается из печи при температуре свыше 2200 °С, кристаллизуется в изложницах и дробится на зерно [264].

Однако в ферросплавной промышленности для получения ферросилиция не применяют оксиды железа, а восстанавливают кремнезем из кварцитов твердым углеродом при температурах 1700–1800 °С в присутствии стальной стружки по реакции [62]:



Необходимость включения в состав шихты металлического железа, а не его оксидов, например в виде железистых кварцитов, объясняется тем, что кислородные соединения железа при сравнительно низких температурах могут легко взаимодействовать с кремнеземом с образованием силикатных расплавов состава FeSiO_3 и Fe_2SiO_4 , что приводит к снижению электросопротивления шихты, расслоению ее компонентов, накоплению силикатного шлака и, как следствие, к расстройству хода печи.

Кроме того, кварцит для выплавки ферросилиция жестко регулируется по содержанию оксида алюминия (не более 1%), который может восстанавливаться до карбида Al_4C и оксикарбидов $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и Al_2OC .

Если учесть, что применяемый в шихту кварцит должен иметь крупность 20–80 мм и содержать не менее 97% SiO_2 , а в качестве восстановителя необходимо использовать каменноугольный коксик и полукоксы крупностью 5–20 мм, то процесс выплавки ферросилиция на твердой завалке шихтовых материалов нельзя считать оптимальным.

В связи с изложенным была поставлена задача по получению сплава железа и кремния (ферросилиция), путем восстановления твердым углеродом оксидов кремния и железа из мелкой шихты с низким содержанием кремнезема и высоким содержанием глинозема при температурах, лишь несколько превышающих температуру плавления кремния [123, 134].

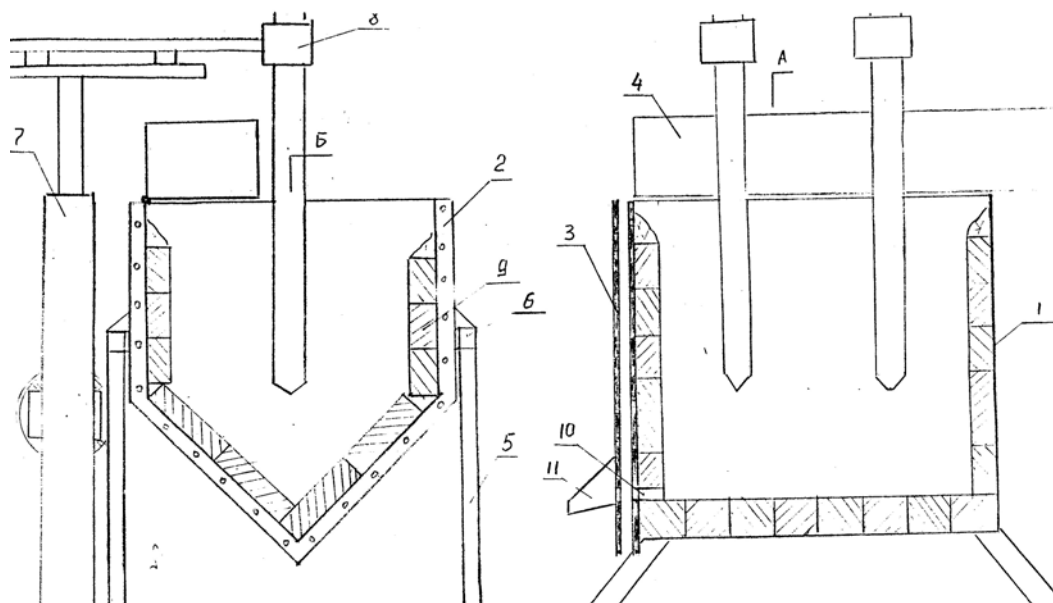


Рис. 48. Принципиальная схема укрупненной опытной руднотермической печи (пояснения в тексте)

Для совместного углетермического восстановления оксидов железа, алюминия и кремния, растворенных в расплаве плавикового шпата, применялись отсе́вы солевого шлака плавки алюминиевого лома из Мценского шлакового отвала. Опытнo-промышленная плавка отсе́вов шлака проводилась в рудно

термической печи переменного тока, специально смонтированной С.В. Дигонским и Н.А. Дубининым в цехе переработки металлолома ОАО «Михайловский ГОК»

Двухэлектродная рудотермическая печь (рис. 48, 49) представляет собой увеличенную копию лабораторной печи, позволяющую загружать до 500 кг шихтовых материалов. Она включает (рис. 48) металлический кожух ванны 1 с фланцем 2, на который крепится передняя стенка 3, а также газоход 4, станину 5, на которую крепятся цапфы 6 кожуха 1, электродные подъемники 7 с электрододержателями 8. Кожух 1 имеет футеровку 9, состоящую из огнеупорного кирпича, обмазанного подовой массой и покрытого графитовыми пластинами. Ванна печи имеет летку 10 для выпуска металла и шлака с запорным устройством 11.

Графитированные электроды диаметром 75 мм запитываются на трансформатор ЭТПК–2000/10–7 мощностью 2000 кВА через гибкие медные шины. Потребляемая мощность составляет 300 кВА (100 В, 2500–3000 А).



Рис. 49. Укрупненная опытная рудотермическая печь для плавки отсеков солевого шлака

При проведении эксперимента в ванну печи загрузили плавиковый шпат в количестве 100 кг, расплавили его открытой электрической дугой и в рудно-термическом режиме довели до жидкоподвижного состояния с температурой расплава около 1500 °С.

Затем в течение трех часов в печь было загружено 300 кг солевого алюминиевого шлака (отсев –2 мм), имеющего химический состав (% мас.): NaCl – 9.12; KCl – 38.52; MgCl₂ – 0.79; CaCl₂ – 2.16; Al₂O₃ – 22.8; CuO – 1.1; SiO₂ – 15.8; MnO – 0.15; ZnO – 1.0; Fe₂O₃ – 3.53; NiO – 0.21; PbO – 0.093; SnO – 0.068; TiO₂ – 0.41; Cr₂O₃ – 0.079; п.п.п. – 4.02. В шлаке также содержалось незначительное количество металлического алюминия.

При загрузке в печь шлака его хлоридные составляющие (KCl, NaCl) частично переходили в расплав, понижая его плотность и температуру плавления за счет образования эвтектик, но основная их часть возгонялась и удалялась в систему газоочистки. Оксидные составляющие шлака полностью переходили в расплав, накапливаясь в нем. Одновременно со шлаком в печь было загружено 40 кг графитового порошка (отходы распиловки графитовых блоков). Процесс восстановления оксидов металлов фиксировался по горению оксида углерода над ванной печи.

По окончании плавки из печи извлекли 29.9 кг металлического сплава и 103.5 кг шлака, которые были проанализированы в ЗАО РАЦ «Механобр–Аналит». Результаты химического анализа (% мас.) представлены в табл. 36.

Таблица 36

Химический состав металлического сплава и шлака (% мас.)

Сплав		Шлак	
Al	4.732	CaF ₂	20.574
Si	54.165	Al ₂ O ₃	65.848
Fe	24.345	SiO ₂	12.568
V	0.190	K ₂ O	0.071
Cr	1.429	TiO ₂	0.246
Mn	1.484	BaO	0.034
Ti	2.182	MnO	0.027
Ni	1.629	Fe ₂ O ₃	0.205
Cu	9.014	Ni	0.001
Zn	0.008	Cu	0.025
Zr	0.245	Zn	0.001
Nb	0.197	Sr	0.015
Mo	0.044	Zr	0.010
Ca	0.195	S	0.195
Pb	0.034	Pb	—
Sn	0.093	Cr	—
S	0,015	P ₂ O ₅	—
C	< 0.1		

Из результатов анализа следует, что основу полученного сплава составляют ферросилиций ($\text{Si} - 54\%$, $\text{Fe} - 24\%$). При этом практически полностью восстановились и перешли в сплав медь, никель и железо. Частично восстановились кремний, титан, хром, марганец, алюминий и даже цирконий и кальций. Результаты плавки показали возможность восстановления углеродом при приемлемых температурах практически любых металлов из раствора их оксидов в расплаве плавикового шпата.

Что же касается алюминия, то изначально содержащийся в исходном шлаке, он, естественно, израсходовался на восстановление менее прочных оксидов (табл. 11). В то же время наличие в сплаве алюминия в количестве почти 5% показывает возможность его низкотемпературного восстановления в неравновесной химической системе.

Хотя эксперименты по руднотермическому получению силикоалюминия проводились еще в тридцатых годах прошлого века [46–49, 75], тем не менее, по-прежнему считается, что процесс, например по реакции {3.36}, протекает только при температуре около 2000 °С.

В то же время, если отказаться от твердой заварки шихтовых материалов, то низкотемпературное получения Si-Al сплава легко осуществимо в электролизере, как это описано в работе [250]:

«Способ производства силумина, включающий электролиз алюминий-кремнеземсодержащего сырья в расплаве криолита, отличающийся тем, что в качестве сырья используют золу ТЭЦ после сжигания бурых углей».

Подробное описание эксперимента, проведенного на Богословском алюминиевом заводе по восстановлению золы ТЭЦ, содержащей около 49% SiO_2 и более 35% Al_2O_3 , имеется в работе [249].

«Экспериментаторы использовали лабораторный электролизер. К водоохлаждаемой крышке стальной герметичной реторты подвешивали графитовый тигель-катод. Анодом являлся графитовый стержень с вольфрамовым токоподводящим наконечником. Перед началом каждой плавки электролизер продували углекислым газом, чтобы удалить кислород. Для электролиза золы в графитовый тигель заливали расплавленный криолит, используемый в электрометаллургии алюминия. Словом, все максимально приблизили к производственным условиям. По окончании электролиза графитовый тигель вынимали из реторты и выливали расплав (температура около 1000 °С) в ложницу для охлаждения и получения силуминового слитка

Соотношение электролита и золы варьировали в широком диапазоне: от 99.5 : 0.5 до 15 : 85. Во всех плавках получали то или иное количество силумина различного состава, в том числе и стандартного с содержанием около 77% алюминия и 23% кремния.

В одном из действующих электролизеров Богословского завода изобретатели провели и промышленный эксперимент, в котором золу ввели в электролит вместе с некоторым количеством глинозема. Получился силумин,

вполне соответствующий ГОСТу, и с содержанием железа, как, например, в силумине марки АК4» [249, с. 9].

Поскольку в научной литературе имеются сведения не только об электролитическом получении кремния из раствора кремнезема в расплаве криолита, но также и об электролитическом получении магния из его оксида [276, 281], то было решено экспериментальным путем проверить справедливость утверждения об «электролизе золы».

Так как в лабораторных условиях уже была проведена восстановительная плавка высокоуглеродистого феррохрома из раствора хромовой руды в расплаве криолита (рис. 47), то логично было проверить возможность образования силумина в электролизере путем низкотемпературного восстановления оксидов алюминия и кремния из их раствора в расплаве криолита углеродом анода по реакции {2.5} [141].

Эксперимент по совместному восстановлению Al_2O_3 и SiO_2 осуществлялся в руднотермической печи, имеющей ванну, футерованную графитовыми пластинами, снабженной двумя электродами, запитанными на однофазный трансформатор ОСУ–100/05 мощностью 100 кВА. Проводимый опыт имел одно очень существенное отличие от описанного в работах [249, 250] – для «электролиза» применялся не постоянный, а переменный ток частотой 50 Гц.

В ходе эксперимента в ванну печи первоначально загрузили 50 кг криолита, расплавили его открытой дугой и в руднотермическом режиме довели до жидкоподвижного состояния. Затем в ванну печи загрузили 11.5 кг технического перлита крупностью –0.2 мм, имеющего химический состав (% мас.): SiO_2 – 65–76; Al_2O_3 – 12–16; $FeO \leq 3.0$; $CaO \leq 3.0$; $Na_2O + K_2O > 3$ –10.

Восстановительную плавку вели 36 часов при температуре 1050 – 1100 °С понемногу добавляя криолит. Напряжение низкой стороны составляло 50 В, сила тока – 1000–1200 А. В результате плавки было получено 0.07 кг сплава (рис. 50) имеющего химический состав (% мас.): Al – 89.0; Si – 8.7; Fe – 2.0; C – 0.3 [135].

Результаты восстановительной плавки позволяют сделать следующие выводы:

1. Полученный сплав очень близок по составу к техническому силумину.
2. Через расплав пропускался переменный ток частотой 50 герц, поэтому электролиз в обычном понимании этого процесса не осуществлялся, а происходило углетермическое восстановление оксидов, следовательно, можно утверждать, что восстановление оксида алюминия углеродом анода в промышленных электролизерах также имеет место.

3. Поскольку плавка велась при температуре почти на 1000 °С ниже, чем рассчитанная температура восстановления смеси $Al_2O_3 + SiO_2$ [62, с. 526], то получила экспериментальное обоснование концепция углетермического восстановления оксидов металлов из жидкого шлака при температуре ниже рав

новесной по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ за счет снижения парциального давления оксида углерода и смещения хода реакции вправо.

4. Первым восстанавливался кремний, но не плавился ($T_{\text{пл}} = 1412\text{ }^{\circ}\text{C}$), а рассеивался в шлаке в виде «тумана». При рентгенофазовом анализе ломковых проб шлака, проведенных в ЗАО РАЦ «Механобр–Аналит», не удалось выделить металлическую фазу кремния – полученная картина соответствовала аморфной фазе, содержание которой достигало 40% (вероятно, размер частиц кремния составляет менее 0.005 мм). Металлическую фазу кремния в шлаке обнаружить не удалось.

5. В полученном сплаве кремния оказалось столько, сколько его захватили частицы жидкого восстановленного алюминия ($T_{\text{пл}} = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$), который тоже служил восстановителем для кремния.



Рис. 50. Корольки силумина, полученного восстановлением оксидов кремния и алюминия из расплава криолита в руднотермической печи

6. По данным химического анализа ЗАО РАЦ «Механобр–Аналит» углерод присутствует в сплаве только в виде карбида железа, а оксикарбиды алюминия $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ в сплаве не обнаружены. Основу сплава составляют металлический алюминий и сплав алюминия и кремния.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно еще раз повторить, что следует отказаться от догматических взглядов на электролитическое получение алюминия или, по крайней мере, провести эксперименты по получению алюминия в электролизере с использованием вместо криолита чистого фторида натрия.

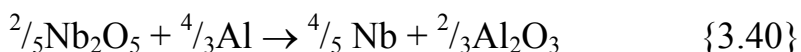
3.6. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОНИОБИЯ

Ниобий – тугоплавкий светло-серый металл, обладающий высокой пластичностью. Плотность ниобия – 8.66 г/см^3 , температура плавления – 2741 К .

Известно свыше 130 минералов, содержащих ниобий и тантал. Наиболее важными из них являются для ниобия минералы колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ (50–65% Nb_2O_3) и пирохлор $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ (40–70% Nb_2O_5).

В металлургии ниобий в виде феррониобия применяется в качестве легирующей присадки к нержавеющей и жаропрочным сталям для увеличения их пластичности и коррозионной стойкости. Производство феррониобия обусловлено главным образом простотой его получения по сравнению с чистым ниобием. Химический состав феррониобия предполагает суммарное содержание ниобия и тантала в пределах 55–70% [62, 207, 214, 215, 268, 320].

Восстановление ниобия из его оксида при производстве феррониобия основано на применении алюминотермического способа. Суммарная реакция взаимодействия Nb_2O_5 с алюминием:



характеризуется изменением энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_{\text{T}} = -110288 + 21.6 \text{ Т кал}$. Алюминотермическое восстановление протекает достаточно полно, а извлечение ниобия в сплав достигает 90–95%.

Алюминотермический способ получения феррониобия имеет несколько вариантов:

1. Внепечная плавка «на блок».
2. Внепечная плавка с выпуском металла и шлака.
3. Плавка в дуговой электропечи.

Внепечная алюминотермическая плавка «на блок» в стационарном горне не получила широкого распространения, так как имеет множество недостатков, основными из которых являются совмещение в одном агрегате восстановительного процесса и кристаллизации металла и шлака, повышенный расход шихтовых и огнеупорных материалов, большие затраты на футеровку и разборку плавильных горнов и чистку металла от огнеупоров и шлака.

Применение внепечной плавки с выпуском ферросплава и шлака расширяет возможности металлотермического способа, использующего для осуществления процесса тепло экзотермической реакции. Однако как первый, так и второй вариант предусматривает использование в шихту технического пентаоксида ниобия в смеси с железорудными окатышами и окалиной и не предусматривает восстановительную плавку ниобиевых концентратов.

Для выплавки феррониобия из ниобиевых концентратов экономически оправдана только электропечная плавка, которая подразделяется на несколько вариантов в зависимости от очередности загрузки в печь руднофлюсовой шихты и восстановителя (порошка вторичного алюминия). Промышленную

одностадийную выплавку феррониобия из концентрата производят в дуговой сталеплавильной печи типа ДС–3, футерованной магнезитовым кирпичом.

В металлургической литературе [62] процесс восстановления пентаоксида ниобия твердым углеродом описывается следующим образом:

Суммарная реакция восстановления ниобия из Nb_2O_5 углеродом до ниобия в общем виде может быть представлена в следующем виде:



Изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 94034 - 68.4 \text{ T}$ кал, отсюда $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$, а $Kp = 1$ при 1374 К.

Поскольку в системе Nb–O существует ряд оксидов, взаимодействие Nb_2O_5 с углеродом будет протекать с образованием промежуточных оксидов:



Изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 29943 - 28.0 \text{ T}$ кал, отсюда $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$, а $Kp = 1$ при 1069 К.



Изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 60485 - 42.4 \text{ T}$ кал, отсюда $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$, а $Kp = 1$ при 1426 К.



Изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 80115 - 40.1 \text{ T}$ кал, отсюда $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$, а $Kp = 1$ при 1998 К.

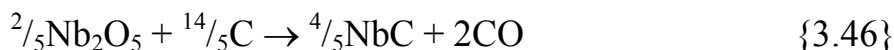
Таким образом реакция {3.44} находится в состоянии равновесия при атмосферном давлении при 1998 К (1725 °С).

В то же время при восстановлении монооксида ниобия до карбида по реакции:



изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 43361 - 35.6 \text{ T}$ кал, отсюда $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$, а $Kp = 1$ при 1218 К.

При восстановлении пентаоксида ниобия до карбида по реакции:



изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 78810 - 67.7 \text{ T}$ кал, отсюда $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 0$, а $Kp = 1$ при 1163 К.

Это означает, что образование карбида ниобия по реакциям {3.45–3.46} предпочтительнее, чем металлического ниобия. Однако образовавшийся карбид ниобия может реагировать с растворенным в расплаве оксидом ниобия по реакции:



Для реакции {3.44} при температуре 1773 К (1500 °С) изменение термодинамического потенциала Гиббса составит: $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 80115 - 40.1 \times 1773$, в то же время, $\Delta G^\circ_{\text{T}} = -4.575 \times 1773 \lg Kp$, откуда $\lg Kp = 1.11$ а $Kp = 0.7$. Но значение константы равновесия совпадает с парциальным давлением оксида углерода, то есть, $Kp = P_{\text{CO}}$, отсюда равновесное парциальное давление оксида углерода при 1773 К составляет 0.7 атм.

Следовательно, процесс восстановления оксида ниобия можно осуществить при температуре 1773 К, если концентрацию оксида углерода в зоне реакции снизить до величины менее 70%.

В работе [268] об углетермическом восстановлении оксида ниобия сказано следующее:

«Для получения ниобия К. Болке разработал метод восстановления пятиоксида ниобия карбидом ниобия в вакууме по реакции:



По существу этот процесс сводится к восстановлению пятиоксида ниобия углеродом.

Ввиду большой химической прочности пятиоксида ниобия для восстановления углеродом при атмосферном давлении требуется высокая температура (около 1800–1900 °С), которая может быть получена в графитовотрубчатой печи. ...

В вакууме реакция восстановления углеродом протекает при более низкой температуре (1600–1700 °С)» [268, с. 244–245].

Вакуум, естественно, способствует выводу из реакционной зоны неконденсированного продукта реакции (оксида углерода), снижая его парциальное давление ниже равновесного и смещая ход реакции вправо при пониженных температурах.

Учитывая, что при углетермическом восстановлении оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, оксид углерода полностью выводится из реакционной зоны, сгорая над ванной печи, то с точки зрения химической термодинамики нет никаких препятствий для восстановления металлического ниобия из раствора его пентаоксида в расплаве плавикового шпата при 1500 °С.

В экспериментальной плавке, проведенной в 1991 г в опытной руднотермической печи (рис. 28), применялся черновой железо-ниобиевый концентрат месторождения «Белая Зима», содержащий около 5% ниобия. Поскольку введение железа в реакционную систему при восстановлении Nb_2O_5 углеродом снижает активность ниобия и улучшает термодинамические условия получения феррониобия [62], то вместе с железо-ниобиевым концентратом в ванну печи загружался железорудный концентрат Коршуновского ГОКа.

Восстановительная плавка железо-ниобиевого концентрата осуществлялась в руднотермической печи с ванной объемом 60 л, футерованной подовой

массой МПХ. Напряжение подавалось через два графитированных электрода диаметром 75 мм, запитанных на однофазный трансформатор ОСУ–100/05 мощностью 100 кВА.

В ванну печи загрузили плавиковый шпат в количестве 50 кг, расплавили его в дуговом режиме и в руднотермическом режиме довели до жидкотекучего состояния с температурой около 1500 °С. Затем в расплав загрузили 10 кг ниобиевого и 10 кг железорудного концентратов крупностью –5 мм. В качестве восстановителя использовали электродный бой крупностью –10 мм.

Процесс восстановления фиксировался по горению оксида углерода над ванной печи. Продолжительность плавки с начала загрузки шихты составила 1 ч, после чего плавку целенаправленно заморозили. Разделка плавки показала, что на подине печи образовался слиток металла (рис. 51) массой 4.3 кг. Анализ сплава показал, что он представляет собой ниобиевый чугун, содержащий 4.27% Nb и 3.1% С [126, 158].



Рис. 51. Слиток ниобийсодержащего сплава, полученного восстановлением ниобиевого концентрата из расплава плавикового шпата в руднотермической печи

Вполне естественно, что в расплаве плавикового шпата с температурой 1500 °С ниобий, имеющий температуру плавления 2468 °С, восстанавливался в твердой фазе, как и железо, имеющее температуру плавления 1536 °С. Тем не менее, на подине печи образовался компакт-слиток сплава, как это наблюдалось при твердофазном восстановлении оксида железа (раздел 1.7). Следовательно, таким способом можно получать ниобий из его оксида в виде сплава с железом (феррониобия) непосредственно из концентрата при относительно низкой температуре.

В настоящее время ГОК месторождения «Белая Зима» имеет возможность производить железо-ниобиевый концентрат следующего химического состава (% мас.): Nb_2O_5 – 30.0–35.0; Ta_2O_5 – 0.6–0.8; Fe_2O_3 – 30.0–35.0; SiO_2 – 2.0–5.0; TiO_2 – 2.0–8.0; S – 0.1–0.12; Th – 0.15–0.25.

Это означает возможность восстановления концентрата из расплава плавикового шпата с получением феррониобия, содержащего до 60% Nb с одновременной дезактивацией полученного сплава.

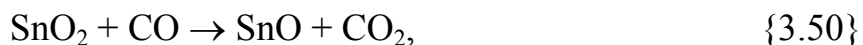
3.7. ПЛАВКА ОЛОВЯННОГО И СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ

Несмотря на то, что способы извлечения олова из касситеритового концентрата детально разработаны и описаны [275], в связи с централизованным характером советской экономики все они были привязаны к крупным металлургическим предприятиям. Однако в настоящее время, в связи с удаленностью добывающих предприятий, относительно низкими в масштабах цветной металлургии объемами добычи касситеритового концентрата, но достаточно высокой стоимостью его транспортировки воздушным путем представляет особый интерес возможность получения чернового олова (гартлинга) непосредственно на горно-обогатительных комбинатах, так как при этом масса транспортируемого продукта сокращается примерно на 30%.

В классической работе [275] о восстановления касситерита сказано, что в первом приближении химизм восстановительной плавки можно выразить реакцией:



По мнению авторов работы [275], углетермическое восстановление SnO_2 , как и всякого высшего окисла, происходит ступенчато через стадию промежуточного образования SnO , при этом восстановителем служит оксид углерода:



Однако углетермическое восстановление диоксида олова, растворенного в расплаве плавикового шпата, происходит без участия газообразных восстановителей непосредственно по реакции {3.49}

Изменение термодинамического потенциала Гиббса реакции {3.49}, рассчитанное по данным работы [233], составляет:

$$\Delta G^\circ_T = 86780 - 93.42T \text{ кал.} \quad \{3.52\}$$

Отсюда следует, что температура, при которой $\lg Kp = 0$ и, соответственно, $Kp = 1$ составляет 929 К (656 °С). По данным работы [233] температура плавления SnO_2 составляет 2000 °С, а температура плавления продукта восстановления – олова – равна всего лишь 232 °С. Учитывая это, восстановительную плавку касситерита целесообразно проводить из раствора диоксида олова в расплаве криолита Na_3AlF_6 или фторида натрия NaF при температуре около 1000 °С.

Эксперименты по восстановительной плавке касситеритового концентрата Хрустальненского ГОКа, содержащего около 40% олова и до 5% железа, осуществлялись в опытной руднотермической печи, изображенной на рис.

28. В ванну печи, футерованную подовой массой, загружали криолит в количестве 15 кг, плавил его открытой электрической дугой и в руднотермическом режиме доводили до жидкоподвижного состояния. Затем в ванну печи загружали касситеритовый концентрат крупностью – 5 мм и восстановитель (электродный бой). В результате плавки был получен слиток черного олова массой 1.2 кг следующего химического состава (% мас.): Sn – 97.4; Fe – 1.8. Железо, естественно, восстанавливалось в твердой фазе и поглощалось жидким оловом с образованием весьма тугоплавкого хрупкого сплава.

К сожалению, дальнейшие эксперименты, позволяющие установить степень извлечения олова из концентрата в сплав, не были проведены, тем не менее, можно говорить о необходимости продолжения исследований по получению черного олова из фторидных расплавов для применения технологии непосредственно на ГОКах.

Способы пирометаллургической переработки свинцовых руд хорошо известны и детально описаны в литературе [254], однако в связи с отсутствием значительных источников рудного свинца, в настоящее время все большее внимание уделяется вторичному сырью.

По данным авторов работы [38] из 144 заводов мира, перерабатывающих вторичное свинцовое сырье в начале 90-х годов, 39 заводов применяли отражательную плавку, 41 – шахтную плавку и 64 – плавку в короткобарабанных печах. Шахтные и короткобарабанные печи остаются в настоящее время основными агрегатами заводов вторичного свинца. Несмотря на существенные различия в схемах пирометаллургической переработки вторичного свинца по производительности, расходу энергоносителей (газа, мазута, кокса, электроэнергии), все они имеют общие технологические недостатки, которые не позволяют считать эти схемы безотходными и технологичными:

- периодичность процесса;
- образование при плавке Pb–Fe или Pb–Cu–Fe штейна;
- большой расход соды и коксика;
- образование значительного количества шлака (до 25%), высокие потери с ним свинца и сурьмы, трудность их извлечения;
- большой объем отходящих газов и пыли.

Вот что сказано о переработке отходов свинца в работе [18]:

«Существующие технологии переработки отходов олова и свинца не отвечают предъявленным к ним экологическим и экономическим требованиям, усовершенствование процессов достигло своего предела. Основной причиной загрязнения окружающей среды оловом и высокотоксичным свинцом для существующих пирометаллургических методов является использование для выплавки олова и свинца высокотемпературных процессов и вследствие этого высокая летучесть этих металлов и их соединений.

Для олова и свинца экологически чистой, и энергосберегающей технологией является низкотемпературный высокопроизводительный процесс. В основу новой технологии положено восстановление соединений олова и свинца

в карбонатном расплаве углеродом. При расплавлении в расплавленном карбонате образуются координационные соединения. В них из-за большого числа образовавшихся связей энергия каждой связи в отдельности понижается, что позволяет проводить восстановление углеродом при более низких температурах по сравнению с восстановлением индивидуальных веществ. Карбонатный расплав термодинамически облегчает протекание окислительно-восстановительных реакций» [18, с. 174].

Под «карбонатным расплавом» авторы, очевидно, подразумевают расплав технической соды, а под «низкотемпературным процессом» – руднотермическую плавку в содовом шлаке, которая подробно рассмотрена в разделе 3.9.

Необходимость использования электропечи, как агрегата для переработки вторичного свинцового сырья признана также авторами работы [262]:

«Анализ производства вторичного свинца из аккумуляторного лома показывает, что с разработкой и внедрением современных способов разделки отработанных батарей с выводом на утилизацию или захоронение практически всей органики возрастает роль электротермии как основного технологического способа переработки оксисульфатной фракции.

В шахтных и короткобарабанных печах для переработки вторичного свинцового сырья основными реакциями являются восстановление сульфата свинца углеродом, ступенчатое разложение сульфата свинца, реакции между оксидами, сульфидом и сульфатом свинца. Контакт сульфата и оксида свинца с углеродом приводит к первоочередному образованию сульфида и свободного металла, причем оба компонента находятся в расплавленном состоянии и быстро выводятся из реакционной зоны. Таким образом при этих плавках неизбежно образование свинцово-железного штейна.

При электротермии, в отличие от этих плавов, создаются наиболее благоприятные условия для реакционной плавки, так как расплавы из-за конвективных потоков около электродов постоянно перемешиваются и сульфиды полностью реагируют с оксидами и сульфатами с образованием быстро стекающего вниз расплавленного свинца.

Снижение температуры плавления шлака осуществляется за счет наличия в нем фиксированного соотношения $\text{FeO} : \text{SiO}_2 : \text{CaO}$ и повышенного содержания силикатов свинца. Сода в шихту не подается. Дозированная подача коксика частично регулирует восстановление сульфатов до сульфидов, но лишь в количестве, необходимом для реакционного взаимодействия их с оксидами. Переход сернистого ангидрида в газовую фазу сдвигает равновесие реакции и способствует полному расходованию сульфидов, что исключает возможность образования штейна» [262, с. 21–25].

По вышеописанной технологии, названной авторами «бесштейновой и бессодовой плавкой» [262], в плавильном цехе АО «Рязцветмет» были проведены два этапа промышленных плавов и переработано более 1000 тонн вторичного свинцового сырья. В промышленных плавках использовалась электропечь мощностью 1800 кВА с площадью пода 12 м^2 .

В табл. 37, приведенной с сокращениями из работы [38], даны основные технико-экономические показатели плавки вторичного свинцового сырья. На рис. 52 показана рекомендуемая ОАО «Рязцветмет» технологическая схема переработки вторичного свинцового сырья [262].

Таблица 37

Технико-экономические показатели плавки вторичного свинцового сырья [38]

Показатели	Шахтная плавка	Плавка в барабан- ных печах	Бесштейновая содо- вая плавка
Состав шихты, %			
Аккумуляторный лом	60–80	80–90	80–90
Кокс	8–12	6–8	3–4
Сода	8–12	6–8	–
Выход продуктов плавки, %			
Черновой свинец	61	71	92–94
Шлак	24	20.5	3–5
Штейн	8	–	–
Пыль	7	8.5–13	4–7
Извлечение Pb, %	94–95	94–95	95
Температура, °C	400–450	1100–1200	1100
Состав продуктов, %			
Черновой свинец			
Pb	92.0–95.0	92.0–95.0	93.7
Sb	2.5–5.0	2.5–5.0	5.7
Штейн		–	–
Pb	13.0–24.0		
Sb	0.26–0.5		
Шлак			
Pb	0.4–1.2	15.3	1.7
Sb	0.02–0.7	3.12	1.3
Пыль			
Pb	53.6–62.0	60.0	83.2
Sb	0.38–0.52	0.7	8.7
Состав газов, %			
CO	6–8	4–6	–
CO ₂	11–16	10–12	1.2–12
SO ₂	0.3–0.4	0.3–0.4	0.3
Удельный проплав, т/м ² сут	56.8	10	4.5
Расход кокса, кг/т Pb	180.3	65	30
Расход газа, кг/т Pb	45.2	92 (мазут)	–
Расход эл. энергии, кВтч/т Pb	90	45	480–520
Расход соды, кг/т Pb	130	62	–
Расход электродов, кг/т Pb	–	–	8

В ванну электропечи, загружали криолит, плавил его открытой дугой и в руднотермическом режиме доводили до жидкотекучего состояния с температурой расплава 1000 °С. Затем в ванну печи загружали шихту, состоящую из аккумуляторного лома и углеродистого восстановителя (электродного боя). Оксид свинца (глет), растворяясь в расплаве, восстанавливался до металла по реакции:



Изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 27050 - 47.25\text{T}$ кал; $\lg Kp = 10.33 - 5912/\text{T}$.

Окончание восстановительного процесса определялось по прекращению горения оксида углерода над расплавом. Однако часть глета, не успевшая восстановиться, растворялась в расплавленном свинце, опускавшемся на подину ванны печи. Для восстановления глета, растворенного в свинце, приходилось осуществлять дразнение свинца погружаемыми сквозь расплав криолита деревянными брусками, либо путем заглубления одного электрода непосредственно в расплавленный металл.

Полученный сплав сливался через выпускное отверстие печи, а в расплав загружалась новая порция шихты и процесс повторялся. Несмотря на то, что электроплавки свинцового сырья носили преимущественно экспериментальный характер, было выплавлено около 1500 кг анодов.

В одной из плавок общая масса лома равнялась 99.4 кг, содержание свинца составляло 94.4% (93.8 кг), а сурьмы – 3.6% (3.58 кг). По окончании плавки полученный металл взвесили, его масса оказалась равна 95.2 кг. По данным химического анализа, проведенного в ЗАО РАЦ «Механобр–Аналит», металл имеет следующий состав (% мас.): Pb – 97.8; Sb – 1.19; Sn – 0.009; Cd – 0.004; Ag – 0.011; Fe – 0.19; S – 0.96.

Таким образом, масса свинца в сплаве составляет 93.1 кг, а его извлечение из лома в сплав – 97.8%. Масса сурьмы в сплаве составляет 1.13 кг, а ее извлечение в сплав – 32%.

В целом, способ переработки аккумуляторного лома восстановлением в расплаве фторидов подтверждает целесообразность плавки вторичного свинца в электропечах, этот метод может быть эффективен для производства анодного свинца непосредственно на горнодобывающих предприятиях, применяющих электролиз в технологическом цикле.

3.8. ПЛАВКА «СИЛИКАТ-ГЛЫБЫ» И ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Хотя плавка силикат-глыбы и последующее получение из нее жидкого стекла формально не относится к восстановлению металлов, но на примере этого процесса можно наглядно показать, что загрузка шихты в предварительно наведенный расплав позволяет интенсифицировать процесс получения целевого продукта.

Так называемое «растворимое стекло» или силикат-глыба представляет собой силикат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ или силикат калия $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. В промышленности применяется главным образом натриевое растворимое стекло, так как кальцинированная сода Na_2CO_3 является более дешевым и доступным сырьем, чем поташ K_2CO_3 . Отношение оксида кремния к оксиду натрия – величина n – называется силикатным модулем и колеблется для натриевой силикат-глыбы в пределах от 2.0 до 3.5. Растворимое стекло (силикат-глыба) отличается от обычного стекла способностью при определенных условиях растворяться в воде, образуя так называемое «жидкое стекло» [55, 189, 190, 221, 277, 314, 361].

Известен способ приготовления растворимого стекла в виде порошка, в котором осуществляется помол кварцевого песка в 45%-ном водном растворе NaOH с получением суспензии, проходящей через сито 0.04 мм, и обработкой этой суспензии в автоклаве при 120–250 °С и избыточном давлении 0.2–0.8 МПа с последующей сушкой при 300–400 °С [286].

Недостатком такого способа является большой расход щелочи натрия (до 40% мас.), и техническая сложность процесса, обусловленная применением высоких давлений.

Известен способ получения растворимого стекла путем плавления в стекловаренной печи при температуре 1300–1400 °С шихты, состоящей из кварцевого песка, измельченного и тщательно смешанного с кальцинированной содой. Процесс стекловарения продолжается 7–10 ч, полученная стекломасса поступает из печи в вагонетки, где быстро охлаждается и распадается на куски, называемые «силикат-глыбой» [221, с 129].

Недостатком такого способа является большой расход кальцинированной соды (до 50% мас.), высокие энергозатраты и значительный выход диоксида углерода.

Нетрудно заметить, что в приведенных способах получения растворимого стекла в шихту применяется непосредственно кварцевый песок, что приводит к повышенному расходу компонента, содержащего натрий, но ведь в химическом составе обычного стекла уже присутствуют и диоксид кремния, и оксид натрия, при этом количество оксида натрия в обычном стекле лишь несколько меньше, чем его должно быть в составе силикат-глыбы. Другими словами, если величина силикатного модуля n у силикат-глыбы составляет от 2.0 до 3.5, то у оконного стекла, например, величина силикатного модуля n находится в пределах от 4.0 до 5.0.

Сказанное выше приобретает определенный смысл, если вспомнить, что в бытовых и промышленных отходах имеется достаточное количество нестандартного стеклянного лома (стеклобоя), содержащего различные оксидные примеси, не позволяющие использовать его в стекловарении без тщательной сортировки по химическому составу (цвету), тогда как утилизация стеклобоя и вывод его из промышленных отходов имеет важное значение для экологии.

Отсюда следует, что существует возможность переработки всех видов нестандартного стеклянного лома с одновременным технически несложным и недорогим получением на его основе растворимого стекла (силикат-глыбы) в качестве шихты для получения жидкого стекла, и такой метод был успешно опробован и запатентован автором с коллегами [128].

В руднотермическую печь, снабженную графитированными электродами, с ванной, футерованной магнезитовым кирпичом, оборудованной выпускным отверстием, позволяющим периодически сливать расплав с отсечкой в печи его части, загружают техническую соду, расплавляют ее в дуговом режиме и в руднотермическом режиме доводят до жидкоподвижного состояния с температурой расплава 1000–1100 °С.

Затем в расплав загружают навеску измельченного стеклянного лома, составляющую не более 1/3 от массы исходного карбоната натрия и проваривают до получения расплава однородной консистенции, при этом повышается вязкость расплава и его сопротивление. Операция по загрузке стеклянного лома повторяется до достижения расплавом необходимого силикатного модуля n , при этом температура расплава в печи в конце цикла достигает 1300–1350 °С. Полученное стекло выпускается из печи с оставлением части расплава, в который опять загружается карбонат натрия и цикл повторяется.

В одном из экспериментов переработке подвергался стеклобой следующего химического состава (% мас.): SiO_2 –74.4; Na_2O –15.4; CaO –8.0 MgO –2.0, то есть, имеющий силикатный модуль $n = 4.83$ (CaO и MgO – нейтральные компоненты). Для получения растворимого стекла с заданным модулем требовалось увеличить содержание Na_2O в исходном стекле на 14.2%, что в пересчете на карбонат натрия составляет 24.3% Na_2CO_3 по отношению к массе стеклобоя.

В двухэлектродную руднотермическую печь мощностью 100 кВт, позволяющую загружать до 100 кг шихтовых материалов, загрузили 7.5 кг карбоната натрия, расплавили его и довели до температуры 1100 °С. Затем в расплав загрузили 2.5 кг стеклянного лома крупностью –20 мм, проплавили его в течение 15 мин до однородной консистенции и заглубили электроды в расплав, повышая его температуру. Загрузку и проварку технической соды и стеклобоя повторяли, пока не переработали 100 кг стекла. Основную часть полученного расплава выпустили из печи, в которую опять загрузили 7.5 кг карбоната натрия и весь цикл повторили снова. Время, затраченное на приготовление 100 кг силикат-глыбы, составило 3.5 ч.

В результате плавки было получено растворимое стекло (силикат-глыба) следующего химического состава (% мас.): SiO_2 —65.2; Na_2O —26.1; CaO —7.0; MgO —1.7, что соответствует силикатному модулю $n = 2.5$. Таким образом, даже в опытной печи можно осуществлять недорогую и технически несложную переработку небольших объемов нестандартного стеклобоя с одновременным получением сырья для производства жидкого стекла.

Известен способ получения жидкого стекла при взаимодействии кварцевого песка с раствором едкого натра при молярном соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = (1.9\text{--}2.1) : 1$ при 180–240 °С и давлении 1–3 МПа [285].

Недостатком такого способа является большой расход щелочи и необходимость использования автоклава высокого давления.

Известен способ получения жидкого стекла из силикат-глыбы, загружаемой в автоклав, куда под давлением 0.3–0.8 МПа и температуре 150 °С подается водяной пар, растворяющий силикат-глыбу до сиропообразной консистенции [55, с. 108].

Недостатком такого способа является его длительность (4–5 ч) и необходимость использования автоклава высокого давления.

Легко заметить, что в приведенных способах получения жидкого стекла исходная шихта применяется при нормальной температуре, но ведь имеется возможность приготовления жидкого стекла непосредственно из расплава растворимого стекла (силикат-глыбы).

Искомый результат достигается тем, что в способе получения жидкого стекла, включающем взаимодействие силикат-глыбы с водой, полученный в руднотермической печи расплав с силикатным модулем n от 2.0 до 3.5 распыляют до крупности частиц менее 0.5 мм с помощью струй воздуха, направленных под углом 60–80° к горизонту в слабый (менее 1%) раствор едкого натра, постоянно барботируемый воздухом [121].

Устройство для получения жидкого стекла (рис. 53) включает конусный реактор 1 с крышкой 2, сливным отверстием 3 и газоходом 4, закрепленными на крышке 2 заливной воронкой 5 и кольцом-диспергатором 6, имеющим патрубок подачи воздуха 7, при этом в нижней скошенной части кольца-диспергатора 6 имеются отверстия 8, создающие направление струй воздуха под углом к горизонту около 70°, а в нижней части конусного реактора 1 имеется ложное днище 9, выполненное из пористого материала, в которое через воздушную коробку 10 подается воздух для барботажа раствора.

Готовый расплав силикат-глыбы в жидкотекучем состоянии через воронку 5, создающую фиксированную струю расплава, поступает в кольцо-диспергатор 6, где острыми струями воздуха из отверстий 8 распыляется до крупности 0.2–0.5 мм, при этом угол атаки струй воздуха в диспергаторе должен быть порядка 70° к горизонту, что исключает разбрызгивание капель в стороны и обеспечивает стабильный конус распыленных частиц как по форме, так и по крупности.

Диспергированные частицы, попадают в конусный реактор 1, заполнен

ный (не более, чем на 2/3) горячим (70–90 °С) слабощелочным раствором, «кипящим» в результате барботируемого через ложное днище 9 воздуха, поступающего из воздушной коробки 10, и растворяются. В случае недорастворения частиц силикат-глыбы, последние собираются в «кипящей» нижней части реактора 1. После окончания растворения основной части распыленной силикат-глыбы, товарное жидкое стекло сливается через отверстие 3, при этом небольшое количество недорастворенных частиц остается в нижней части конуса реактора 1 и переходит в следующий цикл растворения.

После завершения работы реактор промывается избытком воды при активном барботировании для исключения залипания ложного днища 9. Воздух, поступающий из отверстий 8, расположенных в кольце-диспергаторе 6 и из воздушной коробки 10 через ложное днище 9, удаляется через газоход 4 в верхней части реактора 1.

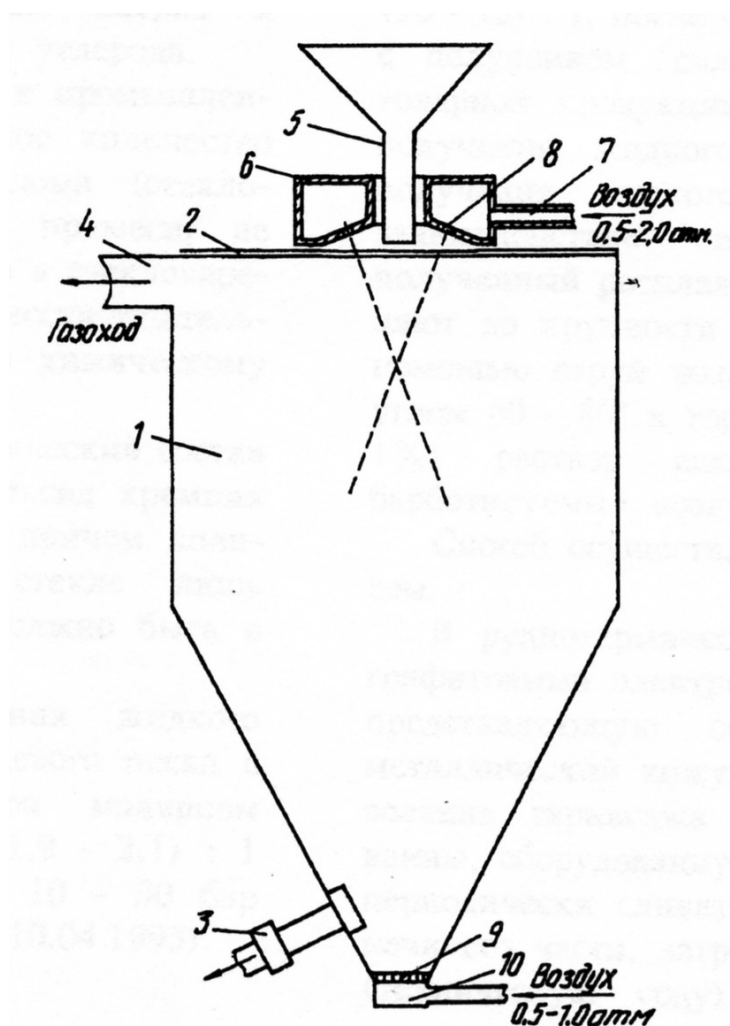


Рис. 53. Реактор для получения жидкого стекла непосредственно из расплава силикат-глыбы [121].

Для более точного соблюдения пропорции щелочной раствор – силикат-глыба процесс осуществляется циклически, поэтому по окончании цикла

сливается основная масса жидкого стекла и остается незначительная часть раствора с недорастворенными частицами силикатной глыбы.

В одном из проведенных экспериментов в руднотермической печи было из стеклянного лома выплавлено растворимое стекло (силикат-глыба) химического состава (% мас.): SiO_2 –65.2; Na_2O –26.1; CaO –7.0; MgO –1.7, что соответствует силикатному модулю $n = 2.5$.

Слитый из выпускного отверстия печи расплав силикат-глыбы в количестве 100 кг направили на диспергирование в устройство (рис. 53), содержащее 300 литров 0.5%-ного раствора NaOH с температурой 80 °С и в течение 0.5 ч получили 400 кг жидкого стекла.

Естественно, что описанный процесс непрерывного получения растворимого и жидкого стекла не может конкурировать по производительности с промышленными процессами, но в определенных условиях можно осуществлять недорогое и технически несложное приготовление силикат-глыбы из подручного нестандартного стеклобоя, а из полученного расплава сразу получать жидкое стекло [121, 128].

3.9. ПЛАВКА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛУПРОДУКТОВ

В пирометаллургических цехах современных золотодобывающих предприятий России с высокой эффективностью перерабатываются на черновой сплав следующие золотосодержащие материалы:

- катодные осадки, полученные при электролитическом осаждении благородных металлов из элюатов сорбционной технологии;
- цинковые осадки, полученные в результате цементации благородных металлов из цианистых растворов;
- продукты гравитационного обогащения золотосодержащих руд и россыпей – шлихи, гравиоконцентраты и «золотые головки»;

Кроме того, на предприятиях, применяющих кислотную разварку черново-го сплава с целью повышения его пробности, проводится восстановительная плавка хлорида серебра

Технология переработки катодных осадков является достаточно простой: промывка, прокалка и последующая плавка с флюсами в тигельной печи, хотя о негативной стороне подобной «простоты» еще будет сказано ниже.

Что же касается цинковых осадков и продуктов гравитационного обогащения, то широко применяемые в настоящее время в золотодобывающей отрасли технологии пирометаллургического извлечения золота из этих материалов разработаны и внедрены ныне здравствующим поколением ученых и производителей.

Сравнивая изданные в разное время классические труды по металлургии благородных металлов [265, 290, 291], нельзя не заметить, что и в тридцатые, и в пятидесятые, и даже в восьмидесятые годы двадцатого века технология переработки осадков цементации оставалась, по-существу, неизменной – их рекомендовалось плавить только после предварительной обработки кислотами в различных вариантах и сочетаниях, а прямой плавке следовало подвергать лишь чистые высокопробные цементаты.

Однако стремительное развитие в России технологии кучного выщелачивания благородных металлов в девяностых годах прошлого века дало мощный импульс развитию методов цементации золота из цианистых растворов цинковой пылью. Естественным следствием появления огромного объема цементатов стала разработка и широкое внедрение в производство различных способов прямой – без применения кислотной обработки – пирометаллургической переработки цинковых осадков [107, 111, 133, 200, 309, 310, 340].

Гораздо драматичнее складывалась история разработки и внедрения технологии пирометаллургической переработки гравитационных концентратов. Попытки применения для сульфидных концентратов различных схем гравитационной доводки приводили к «размазыванию» золота по промпродуктам, его переизмельчению и, соответственно, к потерям с условными хвостами. Эксперименты по цианированию сульфидосодержащих материалов также не давали приемлемых результатов, поэтому продукты, получаемые в результа

те гравитационного обогащения руд и россыпей, подлежали амальгамации с последующим извлечением золота из амальгамы путем отгонки ртути.

В течение десятилетий исследовательская мысль настойчиво работала в основном в направлении усовершенствования технологии амальгамации свободного золота, так что количество способов и устройств для получения ртутной амальгамы превысило несколько сотен [20, 59, 206].

Однако в последней четверти двадцатого века ученым Ирриредмета удалось в корне изменить направление научного поиска. Основанием для этого послужила разработанная еще в пятидесятые годы пирометаллургическая схема переработки сульфидных концентратов, включающая окислительный обжиг и плавку огарка на железонатриевый шлак и веркблей [4]. В таком процессе кремнезем ($T_{пл} = 1710\text{ }^{\circ}\text{C}$) взаимодействует с содой ($T_{пл} = 825\text{ }^{\circ}\text{C}$), образуя силикаты натрия: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($T_{пл} = 1088\text{ }^{\circ}\text{C}$) и $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($T_{пл} = 1120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Гематит ($T_{пл} = 1594\text{ }^{\circ}\text{C}$) взаимодействует с силикатами натрия и ошлаковывается с образованием стекла $n(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2) \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$. Именно образование в расплаве железонатриевого стекла примерного соотношения по массе: $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2 : 1 : 6$ позволяет извлечь благородные металлы из огарка в сплав с их минимальным остаточным содержанием в шлаке.

Эта технологическая схема имела весьма существенный недостаток, присущий в то время всей пирометаллургии золота: плавка золотосодержащих продуктов, ведущая свое происхождение от пробирной плавки, упорно держалась за тигель. Несмотря на свое широкое распространение в металлургии золота, тигельные печи всегда имели ограничения, связанные, прежде всего, с работой этих печей на твердой завалке. Во-первых, тигельные печи предназначены для плавки только богатых продуктов, содержащих не менее 60% металлической фазы, во-вторых, при плавке почти всегда образуются весьма богатые шлаки, требующие переработки в специальном цикле.

Тем не менее, результаты работ Ирриредмета по бесколлекторной тигельной плавке золотосодержащих концентратов показали возможность прямой пирометаллургической переработки бедных продуктов и позволили впервые поставить вопрос об отказе от амальгамации свободного золота из гравитационных концентратов и других материалов на золотодобывающих предприятиях СССР [178–182, 261, 307].

В середине восьмидесятых годов группой сотрудников Ирриредмета во главе с Н.А. Дубининым и С.В. Баликовым были предложены конструкция руднотермической печи и новая технология бесколлекторной плавки золотосодержащих полупродуктов. Суть технологии заключалась в отказе от твердой завалки и переходу к загрузке переплавляемых материалов в предварительно наведенный жидкий шлак на основе карбоната натрия, который нагревался прямым пропусканием электрического тока через заглубленные в ванну печи электроды.

Простота, удобство в работе и надежность конструкции обеспечили новой печи успех у производителей, а по результатам промышленных ис

пытаний [15] были запатентованы сначала устройство [183], а затем и способ пирометаллургической переработки упорных гравитационных концентратов по усовершенствованной схеме: окислительный обжиг – обогащение огарка – бесколлекторная плавка «золотой головки» [16].

Инициатива ученых Иргиредмета по безамальгамационной переработке золотосодержащих руд получила поддержку руководства Главалмаззолота в лице В.В. Рудакова, который, точно рассчитывая перспективы золотодобычи в целом, пошел еще дальше и в приказном порядке запретил применение ртути при переработке не только руд, но и песков [306]. Это, в свою очередь, позволило Иргиредмету начать исследовательские работы по безамальгамационной технологии доводки золотосодержащих шлиховых продуктов [186].

Следует отметить, что несмотря на определенные успехи в разработке пирометаллургических методов извлечения золота из гравитационных сульфидных концентратов, еще нельзя было говорить о создании технологической схемы, основанной только на пирометаллургии.

Стандартная технология извлечения золота из руд и полупродуктов путем цианирования также не являлась приемлемой для переработки сульфидного гравиоконцентрата по нескольким причинам. Во-первых, перед цианированием в любом случае требуется дополнительное извлечение крупного золота в «золотую головку», в которую при обогащении неизбежно попадает некоторое количество сульфидов, следовательно, возникает уже необходимость в пирометаллургической переработке (окислительный обжиг и последующая плавка). Во-вторых, при цианировании сульфидного промпродукта извлечение золота, ассоциированного с пиритом, не достигает и половины от исходного содержания, а количество в гравиоконцентрате пирита со связанным золотом может достигать десятков процентов.

По этим причинам Иргиредметом для переработки сульфидных концентратов была разработана комбинированная схема, сочетающая пирометаллургические и гидрометаллургические методы [17].

В первом варианте этой схемы гравиоконцентрат доводится до «золотой головки», с ее последующим обжигом и плавкой, а также с цианированием хвостов доводки. По данным Иргиредмета применение этого варианта позволяет при выходе «золотой головки» 1.23% от исходного гравиоконцентрата извлечь в нее всего лишь 69.4% золота и 60.4% серебра. Учитывая, что цианирование сульфидных хвостов доводки также не позволяет достичь приемлемых результатов, такой вариант переработки гравиоконцентрата не может быть признан удовлетворительным.

Второй вариант комбинированной схемы включает окислительный обжиг всего исходного гравиоконцентрата, обогащение огарка до «золотой головки», ее последующую плавку и цианирование хвостов доводки огарка. По данным Иргиредмета применение этого варианта позволяет при выходе «золотой головки» в количестве 5.57% от исходного гравиоконцентрата извлечь в нее 89.9% золота и 84.0% серебра. С учетом цианирования хвостов доводки

огарка сквозное извлечение золота из гравииоконцентрата находится на уровне 99.55%, а серебра – 91.55%.

Такой вариант комбинированной переработки гравииоконцентрата является весьма удовлетворительным, но только в том случае, когда в технологическом цикле предусмотрено использование цианистых соединений.

О технологии извлечения золота из обожженных гравииоконцентратов без применения гидрометаллургических методов будет сказано ниже, а пока следует еще раз напомнить, что в литературе по металлургии благородных металлов [223, 265, 269, 290, 291] при описании пирометаллургических процессов переработки полупродуктов в основном применяются такие определения, как «тигельная плавка с флюсами» или «плавка под слоем флюса». Это означает, что переплавляемый материал шихтуется с флюсами, загружается в твердом состоянии в тигель и расплавляется до жидкотекучего состояния, при этом все примесные материалы ошлаковываются флюсообразующими добавками.

Очевидно, что необходимость в обогащении огарка окислительного обжига сульфидного гравииоконцентрата до богатой «золотой головки», а также в цианировании хвостов обогащения огарка продиктована отсутствием технологии и оборудования для прямой выплавки золота из бедного огарка. Как уже отмечалось, основным металлургическим оборудованием золотоизвлекающих фабрик всегда были тигельные печи, одновременно переплавить в которых 1000–1500 кг огарка, содержащего 0.4% золота, с приемлемым извлечением в черновой сплав просто невозможно.

В то же время, проведенные С.В. Дигонским и Н.А. Дубининым в лабораторных и промышленных условиях восстановительные электроплавки марганцевого, железного, никелевого и хромового сырья наглядно показали преимущества перехода от твердой завалки шихтовых материалов к их загрузке в предварительно наведенный расплав с последующей плавкой в руднотермическом режиме [96, 120, 122, 124, 126] и позволили еще раз подтвердить правильность выбора руднотермической печи [183] в качестве основного агрегата для плавки золотосодержащих полупродуктов.

Следует отметить, что основные достижения этих исследователей в области руднотермической плавки неокускованного золотосодержащего сырья относятся к периоду их работы в ОАО МНПО «Полиметалл» (1997–2003 г), когда С.В. Дигонский возглавлял пирометаллургическую лабораторию Технического управления, отвечающую, прежде всего, за получение чернового золотосодержащего сплава в ЗАО НПФ «Башкирская золотодобывающая компания» (ЗАО «БЗК») и ЗАО «Золото Северного Урала» (ЗАО «ЗСУ»). В этот период ими были проведены комплексные исследования руднотермического процесса, усовершенствованы основные узлы конструкции печей и отработаны различные аспекты плавки неокускованных золотосодержащих полупродуктов [116, 117, 125, 133, 137, 138, 145, 153, 164].

В качестве примеров можно привести следующие разработанные, запатентованные и внедренные в производство процессы.

1. Руднотермическая плавка хлорида серебра.

В патентной литературе был описан способ получения порошкообразного металлического серебра из его хлорида путем смешивания последнего с карбонатом натрия в соотношении 1 моль AgCl на 1 моль Na_2CO_3 , нагревом полученной смеси до температуры 500–650 °С в тигле и восстановлением серебра по реакции:



с последующим отделением полученного металла от NaCl и Na_2CO_3 путем промывки продуктов реакции водой [284].

Естественно, что серьезным недостатком способа является как раз проведение восстановительной плавки на твердой завалке – загрузка в тигель твердых шихтовых материалов. Отсюда вытекает невысокая производительность процесса, связанная с его периодичностью – загрузкой шихты и выгрузкой целевого продукта, причем выгрузка затрудняется из-за налипания продуктов реакции на стенки тигля. Кроме того неизбежны потери серебра за счет улетучивания хлорида серебра при его нагреве до перехода в расплавленное состояние и за счет рассеивания восстановленного порошкообразного металла в шлаке и стенках тигля.

Для интенсификация процесса и повышения степени извлечения серебра из его хлорида, плавка последнего в ЗАО «БЗК» осуществлялась путем его загрузки в расплав карбоната натрия. В одной из плавов в руднотермическую печь мощностью 100 кВА, позволяющую загружать до 50 кг шихтовых материалов, загрузили 20 кг карбоната натрия, расплавили его, нагрели расплав до температуры 1100 °С и частями загрузили в расплав 15.0 кг хлорида серебра с влажностью 5%. После загрузки всего хлорида серебра, расплав выдержали при указанной температуре 10 мин до полного протекания реакции {3.54}, слили расплавленный металл и часть шлака через выпускное отверстие печи в изложницу, а в ванну печи добавили 10 кг карбоната натрия, расплавили его и продолжили восстановительную плавку хлорида серебра.

Таким образом, можно повысить степень извлечения серебра из его хлорида, предотвращая возгонку AgCl , а также интенсифицировать процесс за счет его непрерывности, что дает возможность переработки любого потребного количества хлорида серебра, не отключая печь [117].

2. Руднотермическая плавка цинкового цементата.

Следует отметить, что если в 1997–1998 г в пирометаллургическом отделении ЗАО «БЗК» плавке подвергались высокопробные катодные осадки, то начиная с 1999 г после ввода в эксплуатацию установки «Меррил-Кроу», на металлургический передел стал поступать цинковый цементат, содержащий до 40–45% суммы благородных металлов. При этом технологический отдел ОАО МНПО «Полиметалл» планировал осуществлять предварительную ки

слотную обработку получаемого цементата и его последующую тигельную плавку с флюсами.

Однако по объективным причинам применить кислотную обработку цинкового цементата на промплощадке ЗАО «БЗК» не удалось, и перед лабораторией пирометаллургии была поставлена задача по прямой плавке цинковых осадков, объем которых достиг нескольких тысяч килограммов.

Цинковые осадки (шламы) получаемые в результате осаждения (цементации) благородных металлов из цианистых растворов цинковой пылью представляют собой сложную неоднородную химическую смесь благородных металлов, избытка цинковой пыли, примеси некоторых других неблагородных металлов и их соединений, а также органических веществ.

Как уже говорилось выше, в классической литературе описан способ извлечения благородных металлов из цинковых осадков, включающий их кислотную обработку, промывку, прокалку и последующую плавку в тиглях с флюсами [290, с. 321].

По этому способу цинковые осадки сначала обрабатываются разбавленной серной кислотой для удаления примесей неблагородных металлов (в первую очередь – цинка, так как в его присутствии при последующей плавке могут образоваться соединения типа шпинелей, создающие тугоплавкость шлака), промываются горячей водой для удаления сульфатов и остатков серной кислоты и фильтруются [290, с. 322–331]. Полученные после фильтрации кеки прокаливаются при температуре красного каления (для удаления влаги, гидратной воды, ртути и разложения углистых и цианистых солей) и плавятся в тиглях с флюсами, из которых наиболее эффективны смесь плавленной буры (с помощью которой шлак делается жидким), кварцевого песка (предохраняющего огнеупорные материалы от разъедания), соды (для создания жидкого и однородного шлака) и плавикового шпата (в случае образования в шлаке тугоплавких соединений) [290, с. 333–340].

В этой же монографии описан способ бескислотного извлечения благородных металлов из цинковых осадков, включающий их обжиг и последующую плавку в тиглях с флюсами [290, с. 333–335].

По такому способу цинковые осадки подвергаются высокотемпературному обжигу без предварительной кислотной обработки, что приводит к образованию значительного количества оксида цинка (ZnO), имеющей температуру плавления $1975^{\circ}C$. Для разжижения оксида цинка в шихту кроме соды, буры и кварцевого песка вводится плавиковый шпат (CaF_2), в расплавленном виде оживающий оксиды металлов, однако имеющий собственную температуру плавления $1419^{\circ}C$. (По причине тугоплавкости фторида кальция не нашли широкого применения в производстве разработанные С.В. Дигонским и Н.А. Дубининым способы извлечения благородных металлов из полупродуктов с применением расплава на основе плавикового шпата [107, 111]).

Общим недостатком и кислотного, и бескислотного способов является низкая производительность процесса, обусловленная загрузкой и выгрузкой

тиглей, при этом в результате плавки получается загрязненный низкопробный слиток, а шлаки тигельной плавки содержат значительное количество благородных металлов и должны подвергаться дополнительной обработке.

В то же время, подвергнутые окислительному обжигу цинковые осадки содержат значительное количество тугоплавкого оксида цинка, который невозможно перевести в жидкотекучее состояние (ошлаковать) даже в руднотермической печи, если использовать только расплав карбоната натрия.

Искомый результат достигается тем, что при плавке цинкового цементата в руднотермической печи в расплаве карбоната натрия к цементату перед плавкой добавляют диоксид кремния в количестве 10–60% от массы шихты, при этом кремнезем можно догружать в ванну печи непосредственно в процессе плавки, которую ведут при температуре 1100–1250 °С. Кроме того, диоксид кремния в виде диатомовой земли крупностью –0.01 мм можно добавлять вместе с цинком в цианистый раствор перед цементацией благородных металлов.

Плавка цинкового цементата осуществляется следующим образом [133].

В однофазную руднотермическую печь, снабженную двумя графитированными электродами, имеющую ванну, футерованную магнезитовой кирпичной кладкой, оборудованную эксцентричным донным выпуском, позволяющим периодически сливать расплавленный металл со шлаком, загружают карбонат натрия (техническую соду), расплавляют его в дуговом режиме и в руднотермическом режиме доводят до жидкоподвижного состояния с температурой расплава 950–1000 °С. Затем в ванну печи частями загружают цинковые осадки, содержащие благородные металлы (Au, Ag) в количестве 15–50%, цинк (в виде металла и оксида) в количестве 15–30%, диоксид кремния в количестве 10–60% и другие примесные металлы и их соединения в количестве 10–20%. При этом карбонат натрия Na_2CO_3 ($T_{\text{пл}} - 850$ °С) взаимодействует с диоксидом кремния SiO_2 ($T_{\text{пл}} - 1710$ °С) с образованием силикатов натрия: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} - 1088$ °С) и $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} - 1120$ °С). Оксид цинка взаимодействует с диоксидом кремния с образованием силиката $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$, имеющего температуру плавления 1512 °С. Силикатная система $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_4\text{SiO}_4 - \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ переходит в жидкотекучее состояние за счет образования эвтектик уже при температурах порядка 1100–1200 °С. После загрузки в расплав каждой новой порции цинковых осадков, расплав уваривается и превращается в однородную массу, при этом благородные металлы опускаются на подину, после чего в ванну печи догружается некоторое количество карбоната натрия и процесс загрузки цементата повторяется. По окончании загрузки определенного количества осадков расплав прогревается, жидкие шлак и сплав сливаются через выпускное отверстие в изложницу и после остывания разделяются. Затем в ванну печи с помощью ковша переливается из изложницы небольшое количество расплавленного шлака (1–3 л), печь входит в руднотермический режим, в нее догружается карбонат натрия и процесс повторяется.

В одной из плавов в однофазную руднотермическую печь мощностью 100 кВт, снабженную графитированными электродами диаметром 75 мм, имеющую ванну объемом 60 л, футерованную магнезитовой кладкой, оборудованную эксцентричным донным выпуском, позволяющим периодически сливать расплавленный металл и шлак, загрузили 20 кг карбоната натрия, расплавили его в дуговом режиме и в руднотермическом режиме довели до жидкоподвижного состояния с температурой расплава 1000 °С. Затем в ванну печи частями загрузили 75 кг прокаленных цинковых осадков следующего химического состава (% мас.): Au – 4.65; Ag – 28.13; ZnO – 24.5; SiO₂ – 35.0; Cu, Fe, Co – остальное. После загрузки каждой порции осадка шлак уваривали до однородной консистенции. По окончании загрузки цинковых осадков, расплав прогрели и слили металл и шлак через выпускное отверстие печи в изложницу, после чего процесс повторили.

Сплав и шлак, выпущенные в изложницу, охлаждались естественным путем. После остывания сплав был отделен от шлака, взвешен и проанализирован. Масса полученного сплава составила 24950 г. Содержание серебра в сплаве составило 84.20% или 21008 г, а содержание золота – 13.94% или 3478 г. Содержание в сплаве примесных металлов (Fe, Cu, Zn, Co) составило 1.86% или 464 г. Время, затраченное на извлечение благородных металлов из цементата массой 75 кг, составило 3.5 ч. Полученный сплав направили на дальнейшую переработку.

Таким образом, на участке, оборудованном двумя руднотермическими печами (рис. 54), за восьмичасовую рабочую смену можно переплавлять около 300 кг цинковых осадков, извлекая при этом около 100 кг сплава благородных металлов.

Здесь вполне уместно привести цитату из коллективной монографии под редакцией проф. М.И. Фазлуллина «Кучное выщелачивание благородных металлов», которая была издана Академией горных наук в 2001 г:

«Способ плавки цинкового цементата предложен и внедрен в практику деятельности предприятий КВ сотрудниками ОАО МНПО «Полиметалл» С.В. Дигонским и Н.А. Дубининым» [333, с. 550].

3. Выделение золота из золотосеребряного сплава.

Поскольку при руднотермической плавке катодных осадков в ЗАО «БЗК» в 1998 г, содержание золота в черновом сплаве обычно составляло 35–45%, а для удобства расчетов с аффинажными заводами требовалось содержание золота в товарном слитке не ниже 65%, то перед металлургами была поставлена задача повысить содержание золота в сплаве Доре, по крайней мере, до 70%.

Из литературы известно, что золото из золотосеребряного сплава можно выделить путем избирательного растворения серебра в горячей азотной кислоте, при этом последнее переходит в раствор в виде нитрата AgNO₃, а золото остается в нерастворимом осадке [265, с. 338–340].

Однако для осуществления кислотной разварки золотосеребряного сплава соотношение серебра к золоту в сплаве должно быть не менее, чем $3 : 1$, в то время как в черновом сплаве, получаемом из катодных осадков, это соотношение обычно составляет $1.2 : 1$. Кроме того, оптимальная крупность частиц сплава, подвергаемых растворению, должна быть в пределах $2.5\text{--}5.0$ мм.

Искомый результат достигается тем, что плавку катодных осадков на золотосеребряный сплав ведут в руднотермической печи путем их загрузки в предварительно наведенный расплав карбоната натрия, добавляя в расплав заданное количество хлорида серебра, требуемое для достижения соотношения серебра к золоту не менее, чем $3:1$, а полученный сплав перед кислотной обработкой диспергируют до крупности $2.5\text{--}5.0$ мм.



Рис. 54. Плавильное отделение ЗАО НПФ «Башкирская золотодобывающая компания», оборудованное двумя руднотермическими печами (1998 г).

Выделение золота из сплава осуществляется следующим образом [125].

Навеску катодных осадков, содержащих золото и серебро, перед плавкой анализируют, определяя количество серебра, которое необходимо добавить для получения сплава с соотношением серебра к золоту $3:1$. После этого рассчитывают и подготавливают для плавки стехиометрическое количество сухого хлорида серебра.

В однофазную руднотермическую печь, снабженную двумя графитированными электродами, имеющую ванну, футерованную магнезитовой кирпичной кладкой, оборудованную эксцентричным донным выпуском, позволяющим периодически сливать расплавленный металл со шлаком, загружают карбонат натрия, расплавляют его в дуговом режиме и в руднотермическом

режиме доводят до жидкоподвижного состояния с температурой расплава 950–1000 °С. Затем в ванну печи частями загружают навеску переплавляемых катодных осадков, при этом примеси окисляются и ошлаковываются, а жидкий золотосеребряный сплав накапливается на подине. После этого в содовый расплав частями загружают требуемое количество хлорида серебра, который взаимодействует с содой с образованием жидкого металлического серебра, переходящего в золотосеребряный сплав.

Жидкий металлический сплав и шлак выпускают в изложницу, а после ее остывания сплав отделяют от шлака, который возвращают в руднотермическую печь для следующей плавки. Золотосеребряный сплав, имеющий соотношение серебра к золоту не менее, чем 3:1, помещают в глазурированный графитовый тигель и нагревают в шахтной печи до расплавления, после чего жидкий сплав заливают в устройство для диспергации (рис. 55).



Рис. 55. Заливка жидкого золотосеребряного сплава в устройство для диспергации в плавильном отделении ЗАО НПФ «Башкирская золотодобывающая компания» (1998 г)

Устройство для диспергации металлического расплава (рис. 56), подобное устройству для приготовления жидкого стекла (рис. 53), включает конусный реактор 1 с крышкой 2, сливным отверстием 3 и газоходом 4, закрепленными на крышке 2 заливной воронкой 5 и кольцом-диспергатором 6, имеющим патрубок для подачи воздуха 7, при этом в нижней части кольца 6 имеются отверстия 8 диаметром 0.5 мм, создающие направление струй воздуха под углом к горизонту около 60°, а в нижней части реактора в сливном отверстии 3 имеется пробка 9, над которой располагается выпускное отверстие трубки

10, обеспечивающей подачу воздуха, барботирующего воду.

Золотосеребряный расплав в жидкотекучем состоянии через воронку 5, создающую фиксированную струю, поступает в кольцо-диспергатор 6, где острыми струями воздуха из отверстий 8 распыляется до крупности 2.5–5.0 мм, при этом угол атаки струй воздуха в диспергаторе составляет около 60° к горизонту, что исключает разбрызгивание капель в стороны и обеспечивает стабильный конус распыленных частиц как по форме, так и по крупности.

Диспергированные частицы расплава попадают в конусный реактор 1, заполненный примерно на $2/3$ водой, «кипящей» в результате барботажа воздухом, поступающим из трубки 10, застывают и опускаются на дно. После завершения диспергирования откручивается пробка 9 сливного отверстия 3 и сплав с крупностью частиц 2.5–5.0 мм вместе с водой попадает в титановый бак 11. Вода удаляется из бака, который вместе с частицами сплава помещается на нагревательное устройство, после чего в него заливается концентрированная азотная кислота в стехиометрическом количестве, требуемом для растворения серебра, содержащегося в сплаве. После растворения раствор фильтруется и осадок промывается водой до полного удаления из него нитрата серебра.

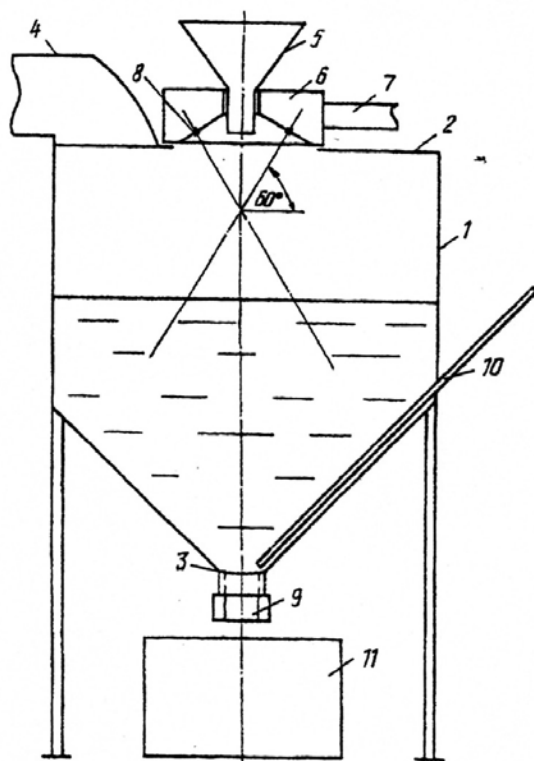


Рис. 56. Устройство для диспергации золотосеребряного сплава [125].

Золотой осадок сушится, плавится в тигле и разливается в изложницы на мерные слитки. В водный раствор нитрата серебра добавляется хлорид натрия для осаждения хлорида серебра. Полученный хлорид серебра обезвожи

вается, сушится, а затем или плавится с содой на серебряный слиток, или направляется в качестве добавки для получения из катодных осадков золото-серебряного сплава с заданным соотношением серебра к золоту.

Катодные осадки, полученные электролизом тиомочевинных растворов, высушили, взвесили и проанализировали. Навеска массой 15500 г содержала 85.8% суммы благородных металлов, в том числе золота – 41.2% (6386 г), серебра – 44.6% (6913 г). Поскольку для оптимального растворения серебра в горячей азотной кислоте необходимо соотношение $\text{Ag} : \text{Au} = 3 : 1$, то серебра в сплаве должно быть 19158 г. Это означает, что в золотосеребряный сплав необходимо добавить 12245 г Ag или 16270 г AgCl.

В однофазную руднотермическую печь, снабженную двумя графитированными электродами, имеющую ванну, футерованную магнезитовой кирпичной кладкой, оборудованную эксцентричным донным выпуском, позволяющим периодически сливать расплавленный металл со шлаком, загрузили карбонат натрия, расплавили его в дуговом режиме и в руднотермическом режиме довели до жидкоподвижного состояния с температурой расплава 1000 °С. Затем в ванну печи частями загрузили 15500 г переплавляемых катодных осадков и 16500 г хлорида серебра, при этом на подине образовался жидкий золотосеребряный сплав.

Жидкий металлический сплав и шлак выпустили в изложницу, а после ее остывания сплав отделили от шлака и взвесили. Золотосеребряный сплав массой 25551 г с соотношением $\text{Ag} : \text{Au} = 3 : 1$ поместили в глазурированный графитовый тигель, нагрели в шахтной печи до расплавления и залили в устройство для диспергации (рис 55).

После откручивания пробки 9 сливного отверстия 3 диспергированный сплав вместе с водой переместился в титановый бак 11, из которого затем удалили воду. Титановый бак с содержащимися в нем частицами сплава поместили на нагревательный элемент под тягу и залили в бак стехиометрическое количество концентрированной азотной кислоты. Процесс взаимодействия азотной кислоты и серебра фиксировался по выделению бурого дыма. По окончании процесса раствор нитрата серебра отделили от золотого осадка и направили на осаждение хлорида серебра хлоридом натрия. Полученный хлорид серебра высушили и вновь использовали в цикле плавки сухих катодных осадков. Золотой осадок высушили, поместили в глазурированный графитовый тигель, расплавили в шахтной печи и вылили в изложницу. В результате всех описанных операций был получен слиток массой 6543 г и содержанием золота 97.6% (рис. 57).

Таким образом, на плавильном участке с двумя руднотермическими печами (рис. 54), за восьмичасовую смену можно переработать 90 кг катодных осадков, с получением товарных слитков, содержащих свыше 97% золота.

4. Руднотермическая накопительная плавка бедных полупродуктов.

Известно, что в производственных условиях золотоизвлекательных фабрик всегда образуются полупродукты с очень низким содержанием благо

родных металлов. Такие материалы, возникающие естественным путем, например бедные цементаты или шлаки тигельной плавки, либо в результате производственных экспериментов, требуют переработки в специальном цикле с максимальным извлечением золота.

Технология и оборудование для пирометаллургической переработки бедных полупродуктов и шлаков, содержащих 0.1–10% суммы благородных металлов, с извлечением золота в сплав на уровне 95–98% были разработаны и внедрены в ЗАО «БЗК» и ЗАО «ЗСУ» в период 1997–2000 г [116, 127, 153].



Рис. 57. Выплавка сплава с содержанием свыше 97% золота в плавильном отделении ЗАО НПФ «Башкирская золотодобывающая компания» (1998 г)

Осадительно-накопительная плавка бедных полупродуктов осуществляется в руднотермических печах переменного тока мощностью 100 кВА. В качестве флюсов кроме технической соды и кварцевого песка применяются битое стекло, силикат-глыба, плавиковый шпат и криолит. Производительность печей по перерабатываемому полупродукту составляет до 100 кг в смену.

Сущность процесса заключается в создании реакционного объема на основе карбоната натрия, при этом сначала формируют нижнюю часть реакционного объема печи из тугоплавкого силиката натрия, получаемого сплавлением соды с кварцевым песком, битым стеклом или силикат-глыбой при температуре 1150 °С, а после этого формируют верхнюю часть реакционного объема печи загрузкой и расплавлением карбоната натрия до температуры 1050 °С. В этот расплав загружают бедные полупродукты, выдерживают его до оседания благородных металлов в слой вязкого тугоплавкого шлака и выпускают верхний легкоплавкий шлак, многократно повторяют загрузку ших

ты и выпуск легкоплавкого шлака, после чего расплавляют, при необходимости разжижают и выпускают тугоплавкий шлак и накопившийся золотосеребряный расплав [116].

В 1997 г в ЗАО «БЗК» при отработке технологии цементации благородных металлов из тиомочевинных растворов было получено 300 кг цинковых осадков следующего химического состава (% мас.): Au+Ag – 2.2; Zn – 12; Cu – 6; Fe – 2.5; Ni – 1.5; Co – 1.5; S – 30. Полученные осадки были переработаны путем осадительно-накопительной плавки.

В однофазную руднотермическую печь, мощностью 50 кВа, позволяющую загружать до 50 кг шихтовых материалов, загрузили 15 кг карбоната натрия и 1 кг битого стекла, расплавили в дуговом режиме и в руднотермическом режиме довели до температуры 1200 °С, при этом расплав занял нижнюю часть ванны печи. Затем расплав охладили до 1100 °С и он приобрел вязкую консистенцию. На поверхность вязкого расплава загрузили 15 кг карбоната натрия, расплавили его и довели температуру расплава до 1100 °С, при этом расплав занял верхнюю часть ванны печи. После этого в расплав загрузили 20 кг перерабатываемых осадков, выдержали до ошлакования примесных металлов и осаждения частиц благородных металлов в вязкий слой тугоплавкого шлака и выпустили верхний легкоплавкий шлак в шлаковню. Загрузку шихты с ошлакованием примесей и осаждением частиц благородных металлов в слой нижнего тугоплавкого шлака многократно повторили, а после выпуска верхнего легкоплавкого шлака расплавили нижний тугоплавкий шлак и выпустили его вместе с расплавленным металлом в изложницу.

В результате накопительной плавки осадков был получен сплав массой 6564 г следующего химического состава (% мас.): Au – 31.54; Ag – 59.91; Zn – 8.55, то есть, общая масса благородных металлов в сплаве составила 6003 г. Кроме того было получено 430 кг шлака с суммарным содержанием благородных металлов 0.14% или 602 г. Степень извлечения Au + Ag в сплав составила 90.9%.

В 1997 г в ЗАО «БЗК» осуществлялась тигельная содовая плавка катодных осадков, вследствие чего накопилось 227.5 кг шлака, содержащего 2.74% золота и 3.11% серебра. В сезоне 1998 г в плавильном отделении, оборудованном руднотермическими печами (рис. 54), тигельные шлаки были переработаны методом накопительной плавки, в результате чего был получен сплав массой 13240 г, содержащий 46.9% золота и 53.1% серебра. Извлечение золота из шлака тигельной плавки в сплав составило 99.6%, а серебра – 99.3%.

В процессе цементации благородных металлов из цианистых растворов на установке «Меррил-Кроу» в ЗАО «БЗК» в 1999 г вместо диатомовой земли (чистого оксида кремния) впервые был использован перлит (SiO_2 – 65–75%, Al_2O_3 – 12–16%). Применение в шихту тугоплавкого оксида алюминия привело к нарушению хода руднотермических печей при плавке цинковых осадков, в результате чего было получено 2000 кг оксидного шлака, содержащего 0.9% золота и 6.1% серебра.

В однофазную руднотермическую печь мощностью 100 кВа, снабженную графитированными электродами диаметром 75 мм, имеющую ванну объемом 60 л, футерованную магнезитовой кладкой, оборудованную эксцентричным донным выпуском, позволяющим периодически сливать расплавленный металл и шлак, загрузили 20 кг карбоната натрия, расплавили его в дуговом режиме и в руднотермическом режиме довели до жидкоподвижного состояния с температурой расплава 1000 °С. Затем в ванну печи частями загрузили 200 кг переплавляемого шлака. После каждой загрузки шлака и уваривания расплава до определенной консистенции при температуре 1200 °С, в нижней части ванны печи формировался вязкий слой, состоящий из силикатов алюминия и цинка, а в верхней части ванны печи – жидкоподвижный слой, состоящий из силикатов натрия. Верхний жидкий слой периодически выпускали, а в расплав добавляли карбонат натрия и шлак.

После загрузки 200 кг переплавляемого шлака и выпуска верхнего слоя, в расплав добавили криолит в количестве 30 кг, довели расплав до температуры 1250 °С и выпустили металл и шлак в изложницу, после чего процесс повторили. В результате десятикратного повторения процесса накопительной плавки с разжижением тугоплавких силикатов алюминия и цинка криолитом, было получено 139.7 кг сплава Доре, содержащего 12.8% золота и 87.2,% серебра. Извлечение благородных металлов в сплав составило свыше 99%.

При пробном запуске установки «Меррил-Кроу» в ЗАО «ЗСУ» в 2000 г был получен цинковый цементат следующего химического состава (% мас.): Au – 0.5; Zn – 56.2; Cu – 1.9; SiO₂+Al₂O₃ – 41. Этот цементат подвергался пиromеталлургической переработке в плавильном отделении ЗАО «ЗСУ», оборудованном четырьмя руднотермическими печами (рис. 58).

В однофазную руднотермическую печь мощностью 100 кВа, снабженную графитированными электродами диаметром 75 мм, имеющую ванну объемом 60 л, футерованную магнезитовой кладкой, оборудованную эксцентричным донным выпуском, позволяющим периодически сливать расплавленный металл и шлак, загрузили смесь карбоната натрия с кварцевым песком, расплавили ее в дуговом режиме и в руднотермическом режиме довели до жидкоподвижного состояния с температурой расплава 1150 °С.

Затем в ванну печи частями загрузили 150 кг прокаленных цинковых осадков в смеси с карбонатом натрия. После каждой загрузки осадков расплав выдерживали до окончания ошлакования примесей и оседания благородных металлов в слой вязкого шлака и выпускали верхний слой легкоплавкого шлака. После загрузки цинковых осадков, расплав довели до температуры 1250 °С и выпустили металл и шлак в изложницу. Полученный сплав массой 2249 г содержал 33% или 742 г золота. Извлечение золота из цинковых осадков в сплав составило 98.9%.

Производство высокопробного цементата в ЗАО «ЗСУ» было налажено за короткий срок, что позволило осуществлять выпуск товарных слитков черного золотосодержащего сплава (рис. 59).



Рис. 58. Плавильное отделение ЗАО «Золото Северного Урала», оборудованное четырьмя руднотермическими печами для плавки цинкового цементата (2000 г).



Рис. 59. Первое золото, выплавленное в ЗАО «Золото Северного Урала» (С.В. Дигонский и Н.А. Дубинин, октябрь 2000 г).

Таким образом, можно говорить, что к 2003 г были разработаны технология и оборудование для пирометаллургической переработки бедных золото-содержащих полупродуктов [116, 153, 164].

Возвращаясь к рассмотрению технологии извлечения золота из обожженных гравиоконцентратов, следует вспомнить, что один из вариантов комбинированной схемы Иргиредмета включает окислительный обжиг всего исходного гравиоконцентрата, обогащение огарка до «золотой головки», ее последующую плавку и цианирование хвостов доводки огарка [17].

Однако такая схема переработки огарка вызывает возражения: если окислительному обжигу подвергается весь гравитационный сульфидный концентрат [138], а не только «золотая головка», то гораздо рациональнее перерабатывать весь полученный огарок одними только пирометаллургическими методами без применения цианидных соединений. Именно такая схема переработки огарка применяется в технологии извлечения золота из металлического скрапа [112, 152, 184].

Золотосодержащий скрап, представляющий собой частицы железа с наклепанным в них золотом, образуется при измельчении руды в шаровых мельницах, накапливается в гравитационном концентрате и извлекается магнитной сепарацией. Золото так плотно наклепывается в неровности и щели скрапа, что даже при содержании 0.1% прямым цианированием его извлекается не более 35–40%.

Поскольку и магнитный скрап, и сульфидный гравиоконцентрат содержат в основной массе неокисленное и (или) недоокисленное железо, и одинаково плохо цианируются, то технология переработки этих полупродуктов практически одинакова и включает окислительный обжиг с последующим гравитационным обогащением огарка и плавкой «золотой головки». Однако изучение процесса переработки скрапа показало, что между обжигом скрапа и обогащением огарка требуется ввести еще одну технологическую операцию – мокрое измельчение (дезинтеграцию) огарка. В процессе обжига и металлическое железо, и магнетит, и сульфиды железа переходят в высшую оксидную форму (гематит), которая разрушается при мокром измельчении и освобождает частицы золота, концентрирующиеся в «золотую головку» при последующей доводке. Крупные частицы исходного материала, не окисленные полностью при обжиге, и, соответственно, не полностью измельченные, после классификации возвращаются на обжиг.

На рис. 60 изображена принципиальная схема устройства для переработки магнитного золотосодержащего скрапа [112]. Устройство включает корпус трубчатой печи 1, выполненный из жаростойкого металла и покрытый теплоизоляционным материалом 2, при этом на корпусе 1 укреплены приводящая шестерня 3 и направляющие кольца 4, установленные на катках 5, которые вместе с приводом 6 закреплены на раме 7, а бункер-питатель 8 установлен через пылевую камеру-газоход 9 в загрузочное отверстие корпуса 1, на разгрузочном конце которого укреплен барабан-дезинтегратор 10, имею

щий футеровку 11, разгрузочное приспособление 12 и конусное окно 13, сопряженное с питателем 14 и гравитационным обогатительным аппаратом 15, при этом через конусное окно 13 в разгрузочный конец корпуса 1 установлен патрубок 16 для подачи горючей смеси (воздух-мазут) и патрубок 17 для подачи орошающей воды в барабан-дезинтегратор 10, в который на футеровку 11 загружаются измельчители 18 (куски резины, галька, и т.п.).

Устройство работает следующим образом. Магнитный скрап из бункера-питателя 8 подается через загрузочное отверстие в металлический корпус трубчатой печи 1 и при вращении корпуса на направляющих кольцах 4, установленных на катках 5 приводом 3, укрепленном на раме 7, пересыпаясь продвигается к разгрузочному концу трубчатой печи 1), при этом прокаливается до температуры 700–900 °С горячим газом, полученным при сжигании горючей смеси, поступающей из патрубка 16 и в нагретом состоянии поступает в наполненный водой и измельчителями 18 барабан-дезинтегратор 10, орошаемый водой из патрубка 17 со скоростью орошения, соизмеримой со скоростью удаления части пульпы разгрузочным приспособлением 12, что позволяет поддерживать постоянный уровень пульпы, режим дезинтеграции скрапа и ритмичность разгрузки барабана-дезинтегратора, а также поддерживает постоянную скорость подачи пульпы питателем 14 на гравитационный обогатительный аппарат 15, на котором происходит разделение пульпы дезинтегрированного магнитного скрапа на «золотую головку», представленную свободным золотом с незначительными примесями, промпродукт, представленный скрапом с неотделенными наклепанными благородными металлами и возвращаемый в бункер питателя, и хвосты, представленные оксидами металла и тонким металлическим обеззолоченным порошком.

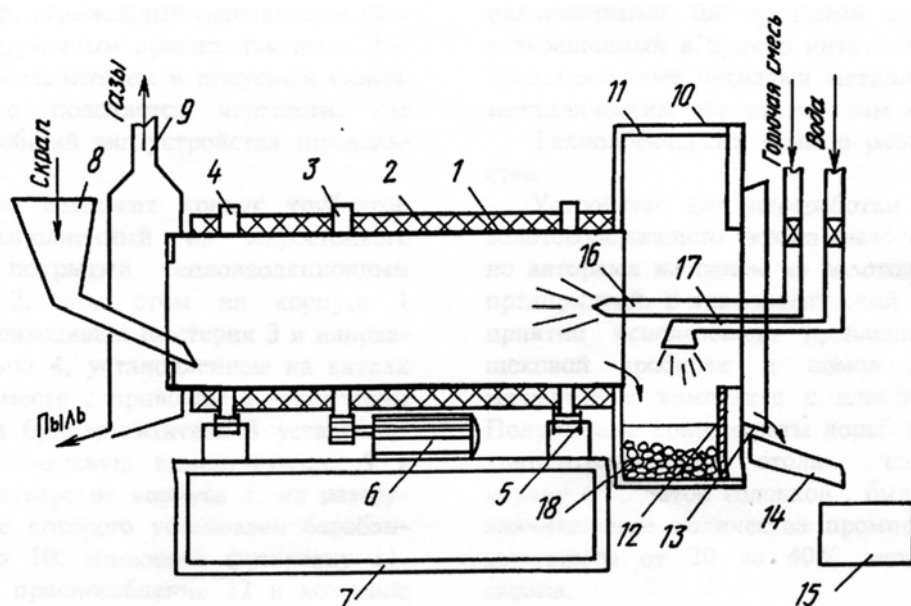


Рис. 60. Устройство для переработки магнитного золотосодержащего скрапа [112].
(Пояснения в тексте).

В описаниях патентов [112, 184] приведены примеры эффективного использования способа и устройства, которые в конкретных условиях могут изменяться, сохраняя основной принцип переработки скрапа: обжиг – дезинтеграция – обогащение – плавка.

Однако следует отдельно рассмотреть результаты лабораторных исследований, проведенных Н.А. Дубининым и А.В. Соломахиным в июле 2002 г, по обогащению лежалой магнитной фракции ГМЗ-2 Центрального рудоуправления Навоийского ГМК.

Магнитную фракцию в количестве 100 кг, имеющую химический состав: Au – 18.4 г/т; Fe – 92.0%; S – 0.9%, обжигали частями по 2 кг в муфельных печах при температуре 550–560 °С. Отсутствие интенсивного перемешивания приводило к спеканию частиц размером более 2 мм, кроме того, в магнитной фракции изначально присутствовали крупные включения железа (–3+2 мм), которые не удалось окислить за время обжига. Тем не менее, полученный огарок, даже не подвергнутый мокрой дезинтеграции, обогащали на концентрационном столе. Результаты обогащения представлены в табл. 38.

Таблица 38

Результаты обогащения огарка магнитной фракции ГМЗ-2

№ п/п	Продукт	Выход, %	Содержание, г/т	Извлечение, %
1	Гравиоконцентрат	9,5	109,74	59,56
2	Промпродукт	20,2	13,78	15,92
3	Хвосты –1+0,074 мм	35,8	7,37	15,12
4	Хвосты –0,074 мм	14,5	3,28	2,71
5	Железо +1 мм	20	3,42-4,2	6,69

По результатам исследований был сделан вывод «о принципиальной возможности обогащения магнитной фракции по предлагаемой схеме», но также было отмечено, что для переработки всей массы лежалой и свежей магнитной фракции ГМЗ-2 «необходима технологическая совместимость процесса с действующим производством» [187].

Такой фактор, как совместимость с действующим производством, необходимо учитывать и при включении операции мокрого измельчения огарка в схему пирометаллургической переработки сульфидного гравиоконцентрата. Конечно, это может повысить извлечение золота в «золотую головку» практически до 99%, но непременно будет сопровождаться увеличением выхода «золотой головки» и, соответственно, снижением содержания в ней золота, что, в свою очередь, приведет к необходимости плавки бедного золотосодержащего материала.

Однако разработанные С.В. Дигонским и Н.А. Дубининым процессы извлечения золота из полупродуктов настолько органично вписались в технологическую схему ЗИФ ГОКа «Западный», что эти специалисты, являвшиеся в то время сотрудниками ФГУПП «Урангеологоразведка», были приглашены

для создания на золотоизвлекательной фабрике отделения пирометаллургической переработки гравитационного концентрата.

Разработанная руководителем НТЛ ТОМС проф. К.В. Федотовым (фото на рис. 61) для ЗИФ ГОКа «Западный» технология извлечения золота базируется на развитой гравитационной схеме обогащения золотосодержащей руды после ее измельчения в специальном цикле [224, 335]. Эта технология позволяет успешно извлекать из руды до 80% золота при сокращении в 1000 раз, то есть, при содержании в руде 2 г/т, ежедневно получать 1200–1500 кг концентрата, содержащего 1600 г/т Au.

Гравиоконцентрат, как продукт обогащения углистой Сухоложской руды, несомненно относится к упорным концентратам, что определяется наличием тонковкрапленного золота, связанного с сульфидами и гидрооксидами железа, углистым веществом и кварцем. По данным специалистов НТЛ ТОМС и ЗИФ ГОКа «Западный» гравитационный концентрат имеет следующий минеральный состав (% мас.): кварц – 25, карбонаты – 15, полевые шпаты, обломки пород – 40, пирит, марказит, пирротин – 10, оксиды железа – 10.



Рис. 61. Месторождение Сухой Лог, ГОК «Западный» (август 2003 г). Слева направо: директор НТЛ ТОМС проф. К.В. Федотов, начальник ЗИФ ГОКа А.Л. Шептунов, главный металлург ФГУП «Урангеологоразведка» С.В. Дигонский

Договор от 29.07.03 между ЗАО «Наеждинское» (ОАО «Лензолото») и ФГУП «Урангеологоразведка» [299] предусматривал разработку технологии сквозного извлечения золота из гравитационного сульфидного концентрата на уровне 98.5–99.0%. Для сквозного извлечения золота из упорного гравитационного концентрата с коэффициентом 0.985 была предложена следующая последовательность операций [155]:

- окислительный обжиг концентрата с получением огарка и переводом сульфидов железа и магнетита в гематит;
- декрептация и доизмельчение оксидного материала (прежде всего – кварца) путем мягкого перетирания огарка во влажной среде;
- обогащение измельченного огарка на концентрационном столе или центробежном концентраторе с извлечением 99% золота в «золотую головку»;
- накопительная плавка «золотой головки» в руднотермической печи с извлечением 99.5% золота в черновой сплав.

Технологическая схема пирометаллургической переработки гравитационного сульфидного концентрата [155] представлена на рис. 62.

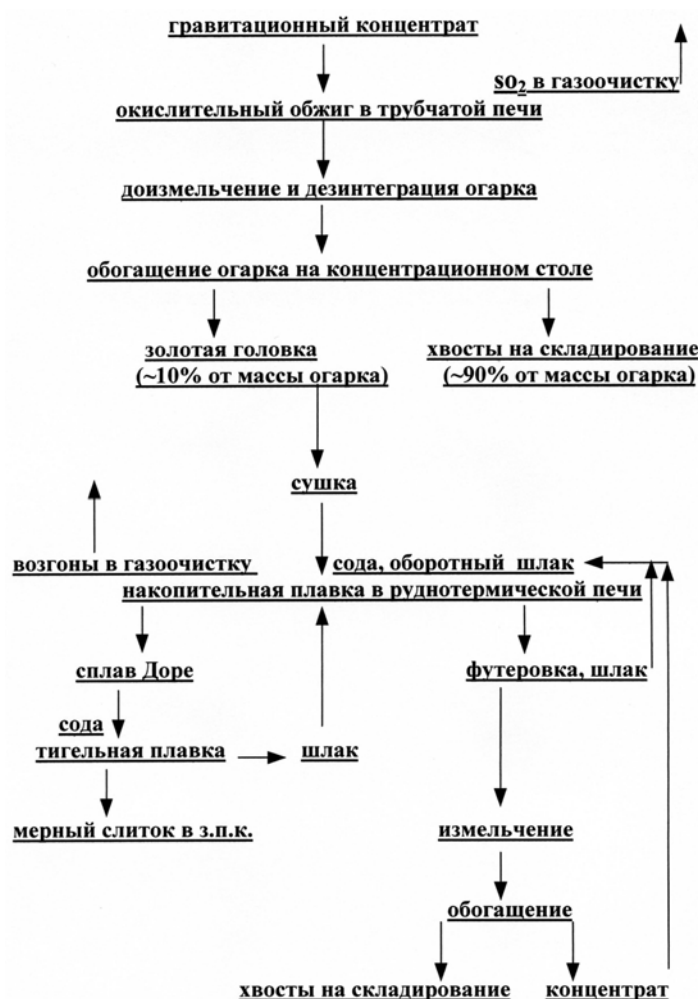


Рис. 62. Технологическая схема пирометаллургической переработки гравитационного сульфидного концентрата [155].

Поскольку для размещения пирометаллургического участка была выбрана шлихообогатительная фабрика ЗАО «Надеждинское» (п. Кропоткин), то в соответствии с Договором от 29.07.03 [299], туда было доставлено и к декабрю 2003 г смонтировано изготовленное в Екатеринбургском филиале ФГУП «Урангеологразведка» нестандартное оборудование, в частности, трубчатая

обжиговая печь (рис. 63) и две руднотермические печи объемом 150 л (рис. 64) и 30 л. Выполнение четвертого этапа календарного плана к Договору от 29.07.03 было зафиксировано соответствующим актом [300].



Рис. 63. Общий вид пиromеталлургического участка ЗИФ ГОКа «Западный». На переднем плане трубчатая обжиговая печь.

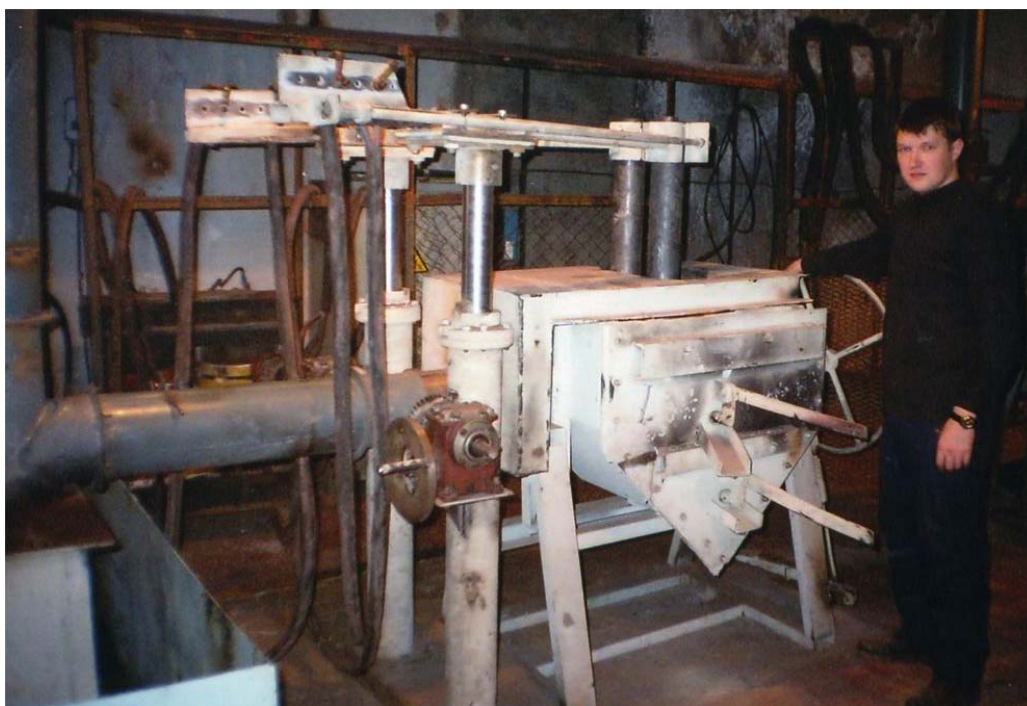


Рис. 64. Руднотермическая печь объемом 150 л на пиromеталлургическом участке ЗИФ ГОКа «Западный».

В «Договоре о намерениях» от 30.06.03, где рассматривался вопрос о создании плавильного отделения [154], предполагалось перерабатывать по указанной схеме (рис. 62) гравеоконцентрат с содержанием Au 0.5-1.5%, однако для испытания технологии и оборудования вместо гравитационного концентрата было решено использовать складированный промпродукт (хвосты концентрационного стола) с содержанием золота на уровне 400–500 г/т. В феврале – марте 2004 г в трубчатой печи было обожжено свыше 20 т промпродукта, а при последующем обогащении огарка в центробежном концентраторе ЦКП–500 системы Н.К. Пологрудова было получено свыше 10 кг золота, при этом извлечение в «золотую головку» составило около 80%, при содержании золота во вторичном концентрате также на уровне 80%.

Естественно, что при снижении содержания во вторичном концентрате золота до 20–30%, его извлечение будет возрастать до 90–95%, а если рассматривать хвосты, содержащие 400–500 г/т Au, как некачественный концентрат, то перспективность технологической схемы (рис. 62) становится очевидной. Применение центробежного концентратора для обогащения обожженного промпродукта оказалось весьма удачным, поскольку этот агрегат позволяет исключить отдельную операцию мокрой дезинтеграции – она осуществляется в самом обогатительном устройстве.

По решению руководства ЗАО «Надеждинское» было осуществлено также контрольное извлечение золота из гравеоконцентрата. На рис. 65 изображена технологическая схема из отчета о проведении опытных работ [188].

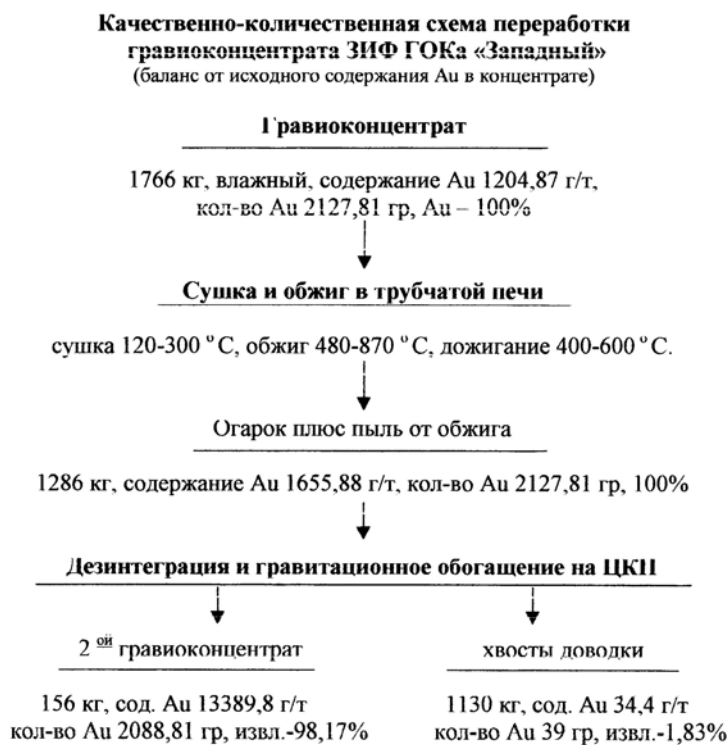


Рис. 65. Технологическая схема контрольного извлечения золота из гравитационного концентрата ЗИФ ГОКа «Западный» [188].

Из приведенной на рис. 65 схемы следует, что переработке подвергался влажный гравеоконцентрат в количестве 1766 кг, содержащий 1204.87 г/т или 2127.8 г золота. После сушки и обжига в трубчатой печи был получен огарок массой 1286 кг с содержанием золота 1655.88 г/т. После дезинтеграции и обогащения огарка в центробежном концентраторе была получена «золотая головка» массой 156 кг, содержащая 13389.8 г/т золота (2088.81 г) и хвосты доводки массой 1130 кг, содержащие 34.4 г/т золота (38.9 г). Таким образом, извлечение Au в «золотую головку» составило 98.17%.

При сокращении исходного концентрата в 11 раз – с 1766 до 156 кг – извлечение золота во вторичный концентрат составило 98.17%. Учитывая возможности накопительной плавки, извлечение золота из 157 кг огарка с содержанием 2088 г (1.34%) не вызывает никаких затруднений.

В то же время, даже привычная схема цианирования, если ее применять не ко всему огарку, а только к полученной «золотой головке», позволит сократить в 10–11 раз объем цианируемого материала и станет гораздо эффективнее, вследствие того, что золото, связанное в концентрате с кварцем, лимонитом, пиритом и т.п., в дезинтегрированной «золотой головке» раскрыто полностью.

Таким образом, проведенная работа показала возможность переработки упорных гравеоконцентратов только пирометаллургическими методами. Отказ от применения технологии цианирования позволит до минимума свести расход реагентов и осуществить сухое складирование хвостов переработки золотосодержащих руд.

Учитывая, что месторождение «Западное» является частью месторождения «Сухой Лог» с абсолютно идентичным составом руды, можно говорить о хороших перспективах применения разработанной технологии [156, 157, 159, 164–166] для будущего Сухоложского золоторудного комбината.

К сожалению, работы по внедрению технологии сквозного извлечения золота из концентрата на пирометаллургическом участке ЗИФ ГОКа «Западный» пришлось прекратить из-за смены собственника ОАО «Лензолото».

3.10. ВЫВОДЫ

Проведенные в лабораторных и опытно-промышленных условиях восстановительные электроплавки подтвердили, что для интенсификации процесса получения металлов и сплавов следует отказаться от твердой завалки шихтовых материалов и перейти к загрузке неокускованного сырья в предварительно наведенный расплав.

1. Применение предварительно наведенного в ванне печи расплава на основе плавикового шпата или карбоната натрия позволяет перейти от твердой завалки шихты к загрузке неокускованного сырья, переводя его в жидкое состояние при температуре значительно ниже температуры плавления рудных оксидов.

2. Электропроводность расплава на основе плавикового шпата или карбоната натрия позволяет перейти от дуговой плавки к руднотермическому режиму с погруженными в расплав электродами, что обеспечивает тепловыделение в самом расплаве.

3. Жидкотекучесть расплава на основе плавикового шпата позволяет довести его соотношение к шихте, состоящей из тугоплавких оксидов, до значения 12–15:1, то есть, всего в 3–4 раза выше, чем при твердой завалке шихты в ферросплавных печах.

4. Восстановление оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, осуществляется в дуговой электропечи с ванной, футерованной угольными блоками, или представляющей водоорошаемый кожух, защищенный гарниссажем.

5. Углетермическое восстановление оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ осуществляется при пониженных температурах за счет снижения парциального давления оксида углерода.

6. Скорость восстановления оксидов металлов из расплава плавикового шпата по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ не зависит от реакционной способности восстановителя, поэтому вместо кокса и энергетического угля можно применять анодные огарки и отходы угольной футеровки.

7. Углетермическое восстановление оксидов металлов из расплава плавикового шпата протекает не по всему объему расплава, а только на его поверхности, что позволяет избежать пенообразования.

8. Шлак восстановительной электроплавки, содержащий, например, 15–20% фторида кальция, а также оксиды магния, алюминия и кремния ($\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$) может применяться в качестве металлургического флюса.

4. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО ФЕРРОХРОМА В ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ ДС–6Н1

В настоящей главе приведено описание промышленных руднотермических плавов неокискованного сырья (хромовой руды и прокатной окалины), проведенных автором в составе группы специалистов ОАО МНПО «Полиметалл» в 2000–2001 гг в цехе крупного стального и чугунного литья, входящем в ЗАО «Центролит» Тихвинского АО «Трансмаш». Для проведения плавов в цехе № 23 была восстановлена дуговая электропечь № 1, что в условиях полностью неработающего цеха представляло значительные трудности.

Для производства углеродистого феррохрома была построена специальная установка, включающая вращающуюся трубчатую печь и дуговую сталеплавильную печь ДС6–Н1 с выкатной ванной, модернизированной для работы с расплавом плавикового шпата. В одном случае, вместо магнезитового кирпича ванна печи футеровалась угольными блоками, а в другом случае, ванна представляла металлический кожух с водяным охлаждением – радиаторным или оросительным. Все работы были финансированы ОАО МНПО «Полиметалл», при этом непосредственное руководство строительством установки осуществлял А.В. Кадилов, а проведением плавов – С.В. Дигонский.

Впервые на промышленном уровне был осуществлен руднотермический процесс получения феррохрома непосредственно из неокискованной руды крупностью –2 мм в обычной сталеплавильной печи. С апреля 2000 г по февраль 2001 г было проведено 9 промышленных плавов, в которых произведено около 15 т высокоуглеродистого феррохрома. Кроме того, были осуществлены две опытно-промышленные плавки прокатной окалины. В процессе проведения плавов были решены следующие задачи.

- получены данные материального и энергетического балансов плавки в условиях цеха для уточненного экономического расчета процесса и выбора определенных технологических решений (материал футеровки, конструкция кожуха, энергопотребление, расход воды и т.п.);

- проведено химико-аналитическое сопровождение плавов для определения физических факторов и состава воздуха в рабочей зоне, а также параметров вредных выбросов в атмосферу и в виде сточных вод.

Химико-аналитическое сопровождение осуществлялось лицензированными в области экоаналитического контроля организациями.

1. Экоаналитическая лаборатория ЗАО «Управление «Радар» (лицензия № 00881 рег. № 47М/97/0018/021/Л от 20.02.97);

2. Комплексная химическая лаборатория научно-производственной фирмы «Экосистема» (лицензия № 00425, рег. № 47М/97/0327/021/Л от 01.12.97);

3. Передвижная химико-аналитическая лаборатория фирмы «INTERTEX» (США).

Химические анализы исходного сырья и продуктов плавки проводились в ЗАО РАЦ «Механобр-Аналит» и ЦЗЛ ЗАО «Центролит».

4.1. КОНСТРУКЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕЧИ

В разделе 2.5 была подробно рассмотрена крупнолабораторная установка вращающаяся печь – электропечь (рис. 25), при этом вращающаяся печь имела диаметр 1.0 м (внутри 0.75 м), длину – 6 м, угол наклона к горизонту – 4° , скорость вращения – до 3 об/мин. Однофазная двухэлектродная (с диаметром электродов 150 мм) электропечь емкостью 0.5 т имела трансформатор мощностью 350 кВА с напряжением на низкой стороне 32–180 В, автоматический регулятор мощности дуги и механизм наклона. Стены и подина ванны печи были футерованы магнезитовым кирпичом, свод – хромомagneзитовым.

Для дальнейшего изложения представляет интерес описание процесса получения, металлизации и плавки хромитоугольных окатышей осуществленного на этой установке в 1962–1965 г на заводе «Сибэлектросталь» [234].

Хромовую руду измельчали до крупности 80–85% класса – 0.074 мм и окомковывали на тарельчатом грануляторе с восстановителем или без него. В качестве связующего использовали жидкое стекло. Полученные окатыши диаметром 8–12 мм подсушивали до влажности 1–2%.

Шихта, состоящая из окатышей и сырого ирша-бородинского бурого угля, подавалась в трубчатую печь, нагревалась в ней до температуры 1000–1200 $^\circ\text{C}$ и непрерывно поступала в электропечь. Полученный феррохром выпускали шесть раз в сутки.

В табл. 39 представлены показатели плавки высокоуглеродистого феррохрома по данным [234].

Таблица 39
Показатели плавки высокоуглеродистого феррохрома [234]

Показатель	Рудноугольные окатыши	Рудные окатыши
Время работы, ч	232	704
Получено металла, кг	5308	15660
Удельная производительность, кг/(м ² ч)	56	40
Расход электроэнергии, кВтч/т	8440	9250
Расход восстановителя, кг/т	680	980
Состав металла (% мас.)		
Хром	63.1	61.4
Углерод	8.3	8.5
Кремний	2.6	0.13
Содержание SiO_2 в шлаке	3.0	10.0

Из табл. 39 следует, что лучшие результаты были получены при плавке хромитоугольных окатышей. По заключению авторов работы [234], результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности производства высокоуглеродистого феррохрома из хромитоугольных окатышей в агрегате трубчатая печь – электропечь с открытой дугой.

Таким образом, можно считать, что идея создания установки для получения высокоуглеродистого феррохрома, сочетающей трубчатую печь и плазменную электропечь, была позаимствована автором у В.С. Кудрявцева и С.А. Пчелкина [234].

Именно такая опытно-промышленная установка была построена в цехе крупного стального литья № 23 ЗАО «Центролит». Дуговая трехфазная сталеплавильная печь ДС–6Н1, на базе которой создавалась установка, имеет следующие технические характеристики:

- номинальная емкость – 6 т;
- мощность трансформатора – 5000 кВА;
- первичное напряжение трансформатора – 6000 В;
- вторичное напряжение трансформатора – 278–116.5 В.
- максимальный ток электрода – 10400 А;
- диаметр графитированного электрода – 300мм;
- распад электродов – 1000мм;
- ход электрода – 2000 мм.

Основными элементами конструкции опытно-промышленной установки являются вращающаяся трубчатая печь, где происходит предварительный нагрев и частичное восстановление оксидов шихты, и работающая в руднотермическом режиме электропечь, где происходит восстановление твердым углеродом оксидов хрома, железа и кремния, растворенных в расплаве плавикового шпата. Принципиальная схема технологической цепи и обозначение основных узлов и агрегатов приведены на рис. 66.

1. Корпус руднотермической печи, футерованной графитовыми блоками и подовой массой в качестве замка-замазки.

2. Водоохлаждаемый свод с отверстиями для электродов, точки для шихты и точки для восстановителя.

3. Устройство для выпуска металла.

4. Бункер для восстановителя с шнековым дозатором.

5. Графитированные электроды.

6. Подъемники электродов, трансформатор и пульт управления.

7. Водоохлаждаемая течка.

8. Трубчатая печь, футерованная жаростойким бетоном на основе магнетитового порошка.

9. Трубчатый рекуператор, выполненный с возможностью периодической чистки от грубой пыли.

10. Группа мокрых циклонов для пылеочистки.

11. Труба Вентури

12. Скруббер.

13. Шламосборник.

14. Эксгаустер.

15. Труба на свечу.

16. Бункер-шнек-питатель для шихты.

17. Бункер-шнек-питатель для плавикового шпата.

18. Ковш-приемник для металла и шлака.

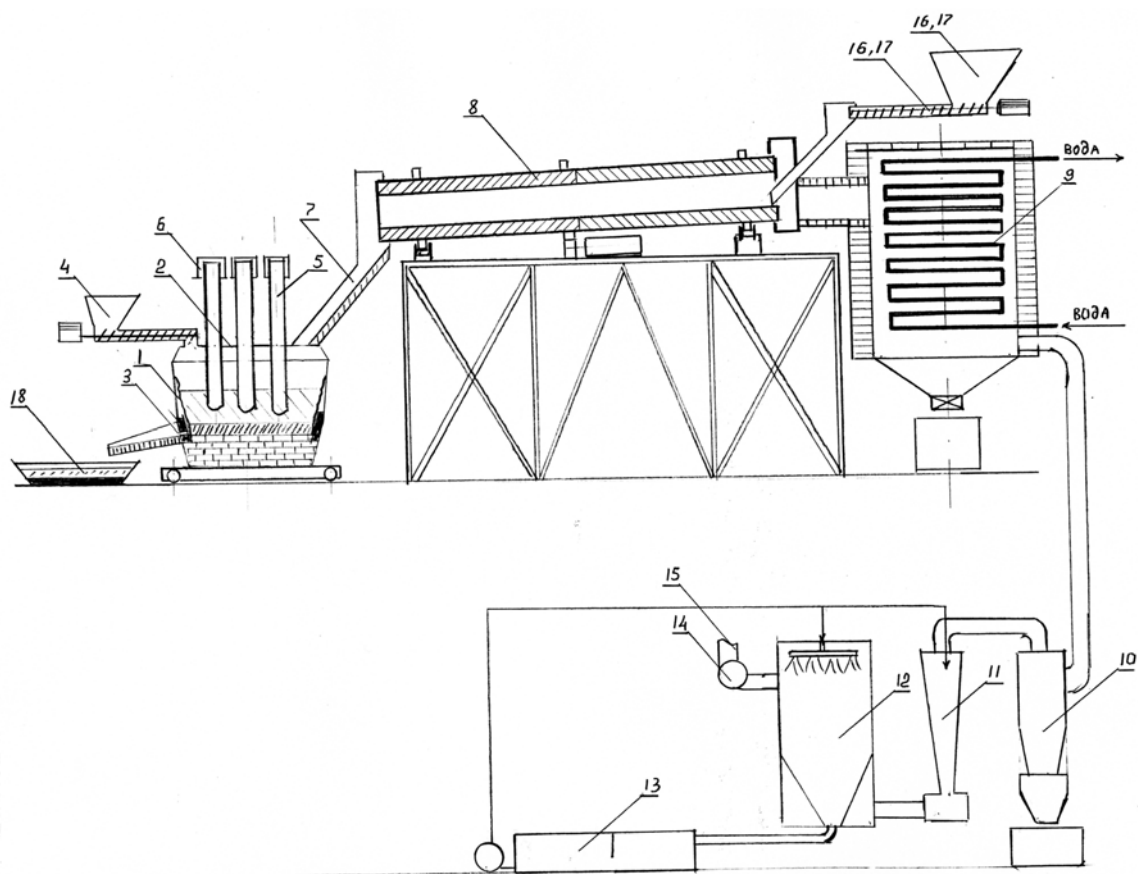


Рис. 66. Принципиальная схема опытно-промышленной установки для производства высокоуглеродистого феррохрома, размещенной в цехе крупного стального литья ЗАО «Центролит» (пояснения в тексте).

На рис. 67 показана вращающаяся трубчатая печь, футерованная жаростойким бетоном на основе магнезитового порошка. Смонтированная по тому же принципу, что и у авторов работы [1], вращающаяся печь имеет диаметр 1.2 м (внутри 0.8 м), длину – 6.5 м, угол наклона к горизонту – 3° , скорость вращения – до 5 об/мин.

Подаваемая в трубчатую печь из бункера с помощью специального шнекового питателя – дозатора хромовая руда, пересыпаясь по наклонной трубе, продвигается к водоохлаждаемой точке, через которую поступает в рудно-термическую печь и растворяется в расплаве плавикового шпата. При необходимости через бункер и трубчатую печь в ванну подается порошкообразный плавиковый шпат.

В период продвижения по трубчатой печи шихта нагревается и частично восстанавливается отходящим из плавильной печи оксидом углерода, имеющим температуру 900–1000 °С. На входе и выходе в трубчатой печи располагаются специальные температурные датчики, показывающие температуру

оксида углерода, сжигаемого по всему внутреннему пространству трубчатой печи.

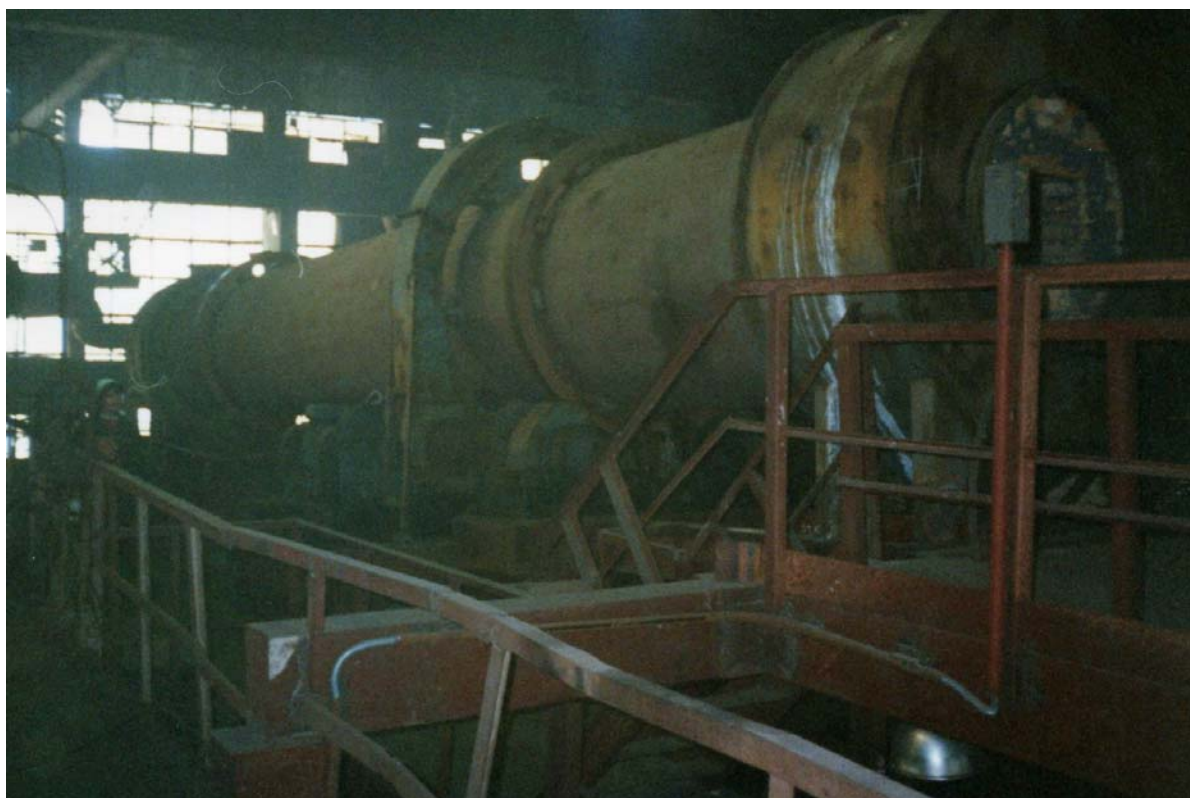


Рис. 67. Вращающаяся трубчатая печь для подогрева и частичного восстановления хромовой руды и ее подачи через течку в расплав плавикового шпата.

На рис. 68 показан общий вид установки для восстановления хромовой руды с получением высокоуглеродистого феррохрома. В левой части рис. 68 расположена ванна руднотермической печи, сверху – бункер и шнековый питатель для твердого углеродистого восстановителя, а справа – кирпичная кладка рекуператора для охлаждения отходящего печного газа с одновременным подогревом технической воды.

Можно заметить, что верхняя часть кожуха ванны печи нагрета до температуры красного каления. Дело в том, что автором была предложена система охлаждения ванны печи за счет испарения воды, свободно бегущей по кожуху (подобный водоорошаемый кожух на рудовосстановительной печи мощностью 60 МВА автор наблюдал при посещении в составе делегации ОАО МНПО «Полиметалл» цеха по выпуску феррохрома компании «Outokumpu» в апреле 2000 г).

Однако по инициативе специалистов проектно-конструкторского бюро АО «Трансмаш» вместо системы орошения ванны печи была разработана и изготовлена система специальных водоохлаждаемых панелей, приваренных по периметру кожуха. Но радиаторные панели при разогреве кожуха быстро отслаивались и никак не влияли на температуру внешней поверхности ванны – вода на входе и на выходе была одинаково холодной. В результате того, что система охлаждения не работала, не удалось достичь требуемой для восстановительного процесса температуры.



Рис. 68. Общий вид установки для получения высокоуглеродистого феррохрома из хромовой руды.

После серии неудачных плавов, грозивших прогаром кожуха, автор настоящей работы обратился за помощью к одному из лидеров в области металлургической теплотехники, автору первой конструкции водоохлаждаемого свода для дуговых сталеплавильных печей проф. О.М. Сосонкину. В результате «Договора на разработку конструкции и опробование в производстве корпуса установки для получения феррохрома» от 01.06.00., заключенного между ОАО МНПО «Полиметалл» и Московским государственным вечерним металлургическим институтом был создан водоорошаемый металлический кожух ванны печи.

В окончательном варианте был изготовлен сварной кожух печи, футерованный либо целиком магнезитовой кирпичной кладкой, либо угольными блоками, образующими круглую ванну с магнезитовой подиной. В любом случае за счет внешнего орошения с рассчитанным расходом воды на футеровке нарастал устойчивый гарниссаж, предохраняющий магнезит от контакта с расплавом плавикового шпата, а угольные блоки, соответственно, с расплавленными в расплаве оксидами металлов.

На рис. 69 показан водоорошаемый кожух руднотермической печи в процессе восстановления хромовой руды. Отчетливо видно не только внешнее орошение, но и пламя горящего оксида углерода – побочного продукта восстановления оксидов металлов из расплава плавикового шпата.

При проведении восстановительной электроплавки хромовой руды руднотермическая печь, как самостоятельный узел опытно-промышленной установки, работает следующим образом.

1. После выполнения необходимых обкаток и проверок в ванну электропечи задается металлический скрап (окатыши) в количестве 500–1000 кг.

2. На электроды подается минимальное напряжение и печь начинает работать в дуговом режиме до расплавления скрапа.

3. На жидкий металл, закрывающий магnezитовую подину ванны печи, через течку из трубчатой печи подается плавиковый шпат, который плавится и покрывает расплавленный скрап. Когда расплав плавикового шпата достигнет электродов, печь начнет работать в руднотермическом режиме.

4. В ванне печи наплавляется слой плавикового шпата высотой 300–400 мм и в режиме электросопротивления нагревается до температуры 1500–1600 °С (температура расплава определяется термопарой через смотровое окно).

5. Из трубчатой печи в ванну через течку подается нагретая до температуры 800–900 °С хромовая руда, которая, попадая в расплав плавикового шпата, растворяется в нем.

6. После загрузки примерно 3000 кг руды расплав разогревается до температуры 1550–1600 °С, а затем на поверхность расплава из специального бункера через шнековый питатель задается восстановитель (анодные огарки и отходы угольной футеровки) крупностью +30 мм. Начинается процесс восстановления оксидов хрома и железа, выделяющийся оксид углерода поступает в трубчатую печь, нагревая и частично восстанавливая шихту.

7. Подача руды в печь продолжается непрерывно со скоростью примерно 1 кг/с, одновременно протекает восстановление рудных оксидов, а корольки восстановленного металла опускаются на подину ванны печи.

8. В этот период через смотровое окно через каждый час отбираются пробы шлака и экспресс-анализом определяется содержание в них оксидов хрома и железа. По изменению содержания этих оксидов в расплаве определяется скорость их восстановления.

9. При остаточном содержании оксида хрома в шлаке 1–2%, расплав прогревается до температуры 1600–1650 °С, электроды поднимаются и шлак выпускается в шлаковню с отсечкой металла с частью шлака в ванне печи.

10. В дуговом режиме расплавляется оставшийся в ванне металл, доводится до жидкотекучего состояния и выпускается в ковш, откуда разливается по изложницам.

11. Определяется химический состав полученных металла и шлака, печь подготавливается для проведения следующей плавки.



Рис. 69. Водоорошаемый кожух руднотермической печи в процессе восстановления хромовой руды. Отчетливо видно пламя горящего оксида углерода.

4.2. ПРОВЕДЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЛАВОК

Первые три опытно-промышленных плавки, проведенные 25 апреля, 25 мая и 21 июня 2000 г, были осуществлены в руднотермической печи с радиаторным охлаждением кожуха (рис. 68), а для плавки 21 июня ванна печи была дополнительно футерована угольными блоками и подовой массой. Эти три плавки, хотя и не были доведены до конца, но позволили выявить определенные недостатки и просчеты в их подготовке и наметить перспективы работы установки в целом.

Кроме того, плавки проведенные 25 апреля и 25 мая имели еще одну отличительную особенность: поскольку они осуществлялись в режиме эксперимента, то в качестве шихты использовалась не руда, а неокускованная прокатная окалина, приобретенная в ОАО «Ижорские заводы».

По своим физико-химическим свойствам окалина, содержащая железо, углерод и различные ценные легирующие добавки, относится к техногенным месторождениям. При этом окалина является подготовленным сырьём, прошедшим термическую обработку в металлургических процессах.

Главные причины, затрудняющие утилизацию окалины – неудобный granulометрический состав для непосредственного использования в существующих металлургических процессах и ее замасленность.

Первичная окалина на 95% состоит из частиц –2 мм и на металлургических предприятиях используется полностью: в доменном и в сталеплавильном переделах, в качестве добавки при производстве агломерата из железорудного концентрата. Вторичная окалина более дисперсна и содержит в составе 8–12% масла, поэтому окускование такой окалины затруднено и требуется ее предварительное обезмасливание, что представляет собой самостоятельную техническую задачу [44].

Таким образом, несмотря на высокое содержание железа в окалине цехов горячей прокатки, степень ее утилизации невелика, так что предприятия, не имеющие в производственном цикле агломерационных машин, доменных или мартеновских печей, вынуждены такую окалину попросту складировать на полигонах или в специальных хранилищах для таких отходов.

Прокатная окалина, поступившая для восстановления в цех № 23, по данным ЗАО РАЦ «Механобр-Аналит» (протокол № 192 от 03.05.00) имеет химический состав (% мас.): $Fe_{мет}$ – 1–3; FeO – 70; Fe_2O_3 – 3–5; Cr_2O_3 – 1.5–4.0; Al_2O_3 – 0.2–0.4; CaO – 0.2; MnO – 1.5–1.8; SiO_2 – 1.0; Ni – 0.2; Cu – 0.1; Mo – 0.1–0.2.

По причине перегрева кожуха, отмеченной выше, довести до конца восстановительные электроплавки прокатной окалины на опытной установке не удалось ни 25 апреля, ни 25 мая. Тем не менее, при разделке первой плавки, проведенной 25 апреля, были обнаружены корольки металла, который по данным ЗАО РАЦ «Механобр-Аналит» имеет химический состав (% мас.): Fe – 96.5; Si – 0.9; Mn – 0.21; Cr – 0.33; Mo – 0.35; Ni – 0.45; Cu – 0.13; C – 1.1.

При разделке второй плавки, проведенной 25 мая, также были обнаружены корольки металла, который по данным ЗАО РАЦ «Механобр-Аналит» имеет химический состав (% мас.): Fe – 98.5; Si – 0.04; Mn – 0.025; Cr – 0.05; Mo – 0.18; Ni – 1.1; C – 0.1.

В дальнейшем попытки наладить промышленную переработку прокатной окалины не предпринимались, но уже была показана принципиальная возможность ее восстановления из раствора в расплаве плавикового шпата с получением легированных железа и стали.

Для всех последующих восстановительных плавов, в качестве сырья применялась неокускованная хромовая руда крупностью –2 мм, которая по данным ЗАО РАЦ «Механобр-Аналит» (протокол № 413 от 29.06.00) имеет химический состав (% мас.): Cr_2O_3 – 56.5; $Fe_{общ}$ – 14.6; Al_2O_3 – 8.3; SiO_2 – 4.2; MgO – 15.2; CaO – 1.0; MnO – 0.12; S – 0.02. Соотношение $Cr : Fe = 2.65$.

Третья электроплавка, проведенная 21 июня с восстановлением хромовой руды, интересна, главным образом, по причине ее неудачи – прогара кожуха печи в районе летки с уходом шлака. В результате разделки плавки было установлено, что нижний ряд угольных блоков на уровне подины ванны печи

оказался «разъеден» по всему периметру ванны печи. Высота углубления составила 50–70 мм (при высоте шлакового расплава 180–200 мм), а глубина внутри кожуха – до 100 мм. Поскольку угольные блоки были установлены без предварительной подгонки, нарушение их целостности привело к быстрому расходованию подовой массы (восстановителя) и контакту шлакового расплава с металлом кожуха.

Вероятно, сильное заглубление электродов в шлаковый расплав привело к образованию погружной дуги (на подине находился слой металла) и перегреву нижней части шлакового расплава. О возникновении погружной дуги косвенно свидетельствует и перегрев трансформатора – печь одновременно работала и в режиме дуги и в режиме электросопротивления.

По данным ЗАО РАЦ «Механобр-Аналит» полученный сплав имеет химический состав (% мас.): Fe – 85.9; Cr – 13.1; Si – 0.21; Mn – 0.43; Ni – 0.15; Cu – 0.07; Nb – 0.02; Mo – 0.02; Ca – 0.1; P и S менее 0.01. Углерод не определялся.

Четвертая электроплавка была проведена 06 июля 2000 г для восстановления хромовой руды с выплавкой феррохрома «на блок». В течение всей плавки определялись энергетические и физико-химические характеристики получения феррохрома, а также определялись экологические параметры загрязненности рабочей зоны печи и системы газоочистки.

Ниже приведено описание этапов восстановительной плавки.

1. Ванна печи была зафутерована тщательно подогнанными угольными блоками, дополнительно обмазанными подовой массой, но при этом внешнее радиаторное охлаждение кожуха отсутствовало.

2. Для проведения восстановительной электроплавки подготовили 900 кг чугуна, 3200 кг плавикового шпата, 4000 кг хромовой руды, содержащей 56.5% Cr_2O_3 , и 700 кг восстановителя (анодных огарков).

3. Плавку начали в дуговом режиме в 10^{25} . Расход электроэнергии на расплавление 900 кг чугуна, на загрузку и расплавление 3200 кг плавикового шпата (10^{25} – 10^{45}) составил 1020 кВтч.

4. Расход электроэнергии на разогрев расплава до температуры проведения процесса (1550–1600 °C), на загрузку 4000 кг хромовой руды и 700 кг восстановителя (10^{45} – 12^{35}) составил 3780 кВтч.

5. Расход электроэнергии на растворение в расплаве всей хромовой руды и на восстановление оксидов хрома и железа при температуре 1550–1600 °C (12^{35} – 16^{35}) составил 1800 кВтч.

При анализе пробы шлака, отобранной в 16^{35} выяснилось, что на этот момент в шлаке содержалось 3.9% хрома и 0.57% железа, то есть, процесс восстановления практически закончился, а общий расход электроэнергии к 16^{35} составил 6600 кВтч.

Тем не менее, плавка была продолжена до 19^{00} , в этот период продолжался отбор шлаковых проб (табл. 40), а расход электроэнергии в интервале (16^{35} – 19^{00}) составил 4200 кВтч. Общий расход энергии составил 10800 кВтч.

Таблица 40

Содержание оксидов хрома и железа в шлаке

Время отбора пробы	Содержание в шлаке (% мас.)	
	Cr ₂ O ₃	FeO
16 ³⁵	3.9	0.67
17 ³⁰	3.7	0.66
18 ⁰⁰	3.3	0.45
18 ³⁰	0.8	0.22
19 ⁰⁰	0.8	0.25

В результате разделки плавки и взвешивания сплава и шлака было установлено, что высота слоя шлака – 260 мм, а масса шлака – 2800 кг. Высота слоя сплава – 120 мм, а масса сплава – 3100 кг. Полученный сплав по данным ЦЗЛ ЗАО «Центролит» имеет следующий состав (% мас.) Cr – 49.2; Fe – 43.5; C – 4.5; Si – 2.0; Ti – 0.5; P и S – следы.

Содержание в сплаве хрома – 1525 кг, железа – 1348 кг, углерода 139 кг, кремния – 62 кг и титана 15 кг. Без учета массы чугуна в шихте в результате плавки получено 2200 кг сплава, содержащего (% мас.): Cr – 69.3; Fe – 20.4; C – 5.3, то есть, представляющего стандартный углеродистый феррохром.

Расход электроэнергии на получение феррохрома составил 2000 кВтч на 1 т сплава с содержанием Cr₂O₃ в шлаке 3.9% и 4900 кВтч на 1 т сплава с остаточным содержанием Cr₂O₃ в шлаке 0.8%. Поскольку шихта загружалась в холодном виде через смотровое окно, то расход энергии можно снизить при предварительном подогреве шихты в трубчатой печи (расход энергии в стандартных ферросплавных печах на 1 т углеродистого феррохрома с содержанием 65–70% хрома составляет 3200–3500 кВтч).

Шлаковых потерь хрома в проведенной плавке не имеется, так как весь полученный шлак является оборотным. Если содержание хрома в шихте составляет 1546 кг, а в полученном сплаве – 1525 кг, то извлечение хрома из неокискованной руды в сплав находится на уровне 98–99%. По состоянию на 16³⁵ извлечение хрома из руды в сплав составляет 95.2% при затратах электроэнергии 2000 кВтч на 1 т сплава.

На рис. 70 показан график зависимости содержания Cr₂O₃ и FeO в шлаке от времени. Из графика следует, что восстановление оксида хрома, растворенного в расплаве плавикового шпата, продолжается даже при уменьшении его концентрации менее одного процента. Объяснение этого явления дано в разделе 3.4.

Важным этапом программы производства феррохрома стала пятая электроплавка, проведенная 29 августа 2000 г. В этом случае планировалось проведение полного цикла восстановления хромовой руды с выпуском из печи металла и шлака. Ниже приведено описание этапов плавки.

1. Для проведения плавки подготовили 1000 кг феррохрома предыдущей плавки, содержащего 49.2% хрома, 3500 кг плавикового шпата, 8000 кг хро

мовой руды, содержащей 56.5% Cr_2O_3 , и 1500 кг восстановителя (анодных огарков).

2. В период $9^{35}-10^{40}$ – розжиг дуги, расплавление завалки феррохрома и плавикового шпата. Проверка работы дымососа, трансформатора, системы водяного охлаждения свода и электродов. Расход электроэнергии на розжиг дуги и расплавление завалки составил 3720 кВтч.

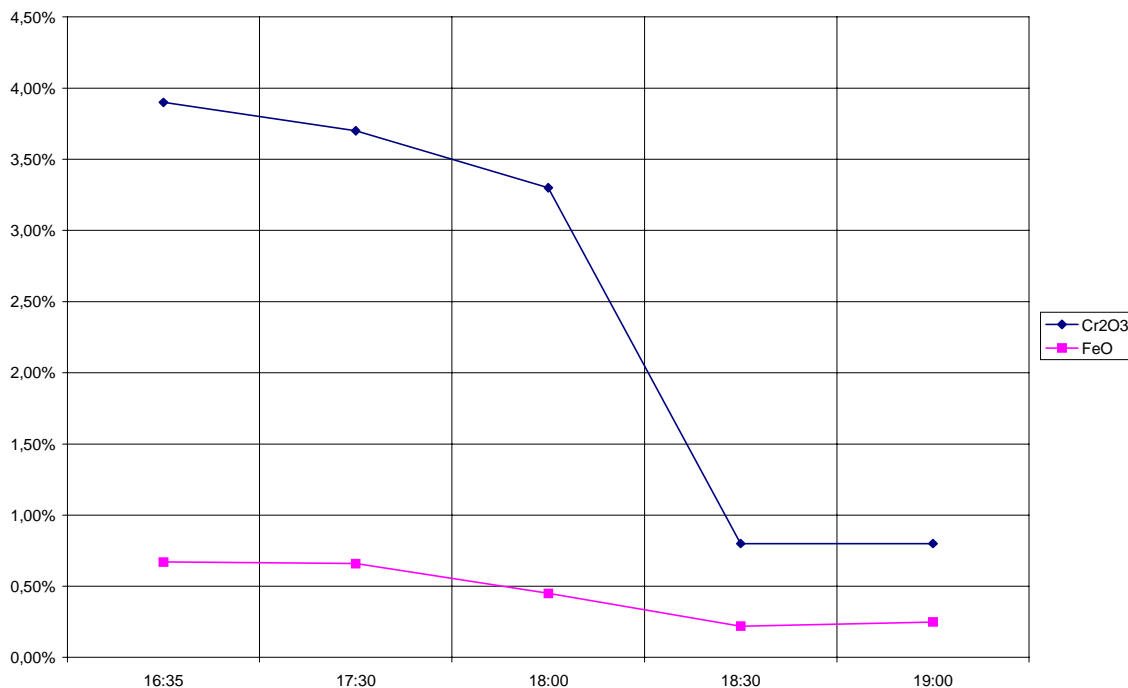


Рис. 70. Зависимость концентрации оксидов хрома и железа в расплаве плавикового шпата от времени (плавка 06.07.00).

3. 10^{40} – переход в руднотермический режим и прогрев расплава. Осмотр кожуха и футеровки, проверка системы загрузки руды и восстановителя (трубчатая печь и шнеки), а также узлов рекуператора.

4. $12^{35}-18^{25}$ – загрузка 8000 кг хромовой руды и 1500 кг анодных огарков. Руда загружалась частями через трубчатую печь, так как конструкция течи не позволяла визуально наблюдать за поступлением руды в расплав. Восстановитель загружался по мере надобности на основе визуального контроля. Основным индикатором восстановительного процесса служило горение оксида углерода над зеркалом ванны печи. Общий расход электроэнергии на прогрев расплава, загрузку и восстановление руды (третий и четвертый этапы) составил 8280 кВтч.

5. $18^{25}-20^{30}$ – прогрев расплава с целью отбора проб шлака для определения изменения концентрации в шлаке оксидов хрома и железа (табл. 41).

6. В период $20^{30}-21^{40}$ была пробита летка, шлак выпущен в шлаковню, феррохром прогрет открытой дугой и выпущен в ковш, из которого был разлит по изложницам. Общий расход электроэнергии на прогрев расплава и

выпуск металла и шлака (пятый и шестой этапы) составил 14040 кВтч. Высокий общий расход электроэнергии, который составил 26040 кВтч, объясняется боязнью заморозить плавку на всех этапах.

В результате плавки было получено 5700 кг сплава следующего состава (% мас.): Cr – 56.5; Fe – 35.0; C – 8.0; Si – 0.1; S – 0.05; P < 0.05.

Это означает, что в сплаве содержится 3220 кг хрома. Так как с феррохромом предыдущей плавки было внесено 492 кг хрома, то восстановлено из руды 2728 кг хрома.

В результате плавки было получено 6800 кг шлака, содержащего 6.9% Cr₂O₃ или 321 кг хрома. Суммарное содержание хрома, восстановленного в сплав и оставшегося в шлаке, составляет 3049 кг, а в 8000 кг загруженной в печь руды содержится 56.5% Cr₂O₃, или 3092 кг хрома.

Полученный результат находится в пределах ошибки взвешивания шихты, но извлечение хрома из руды в сплав находится на уровне 90%.

Таблица 41

Содержание оксидов хрома, железа и магния в шлаке

Время отбора проб	Содержание в шлаке (% мас.)		
	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO
19 ⁰⁰	14.5	2.5	27.0
19 ²⁰	13.6	2.4	23.4
19 ⁴⁰	13.3	0.83	30.6
20 ⁰⁰	9.1	0.63	33.2
20 ²⁰	7.0	0.48	32.4
Утро	6.9	0.42	31.9

На рис. 71 показан график зависимости содержания Cr₂O₃ и FeO в шлаке от времени. Из графика следует, что восстановление оксида хрома, растворенного в расплаве плавикового шпата, могло продолжаться и далее, но было остановлено.

На рис. 72–75 показаны выпуск сплава и шлака из руднотермической печи, а также участники плавки феррохрома, проведенной 29.08.00.

Еще более важным этапом программы производства феррохрома стала шестая электроплавка, проведенная 12 сентября 2000 г. Основной целью восстановительной плавки хромовой руды, проведенной в присутствии экологических служб, стала проверка готовности водоохлаждаемого металлического кожуха, изготовленного по проекту проф. О.М. Сосонкина.

Водоорошаемый металлический кожух был свободно установлен на подиуну, футерованную магнезитовым кирпичом, уложенным в шесть слоев горизонтально. Нижняя часть металлического кожуха также была футерована магнезитовым кирпичом, но поставленным на ребро в один слой. Верхняя половина кожуха была футерована самодельной торкретмассой на основе магнезитовой крошки, кремнефтористого натрия и жидкого стекла, набитой на ажурную металлическую сетку, приваренную к кожуху.

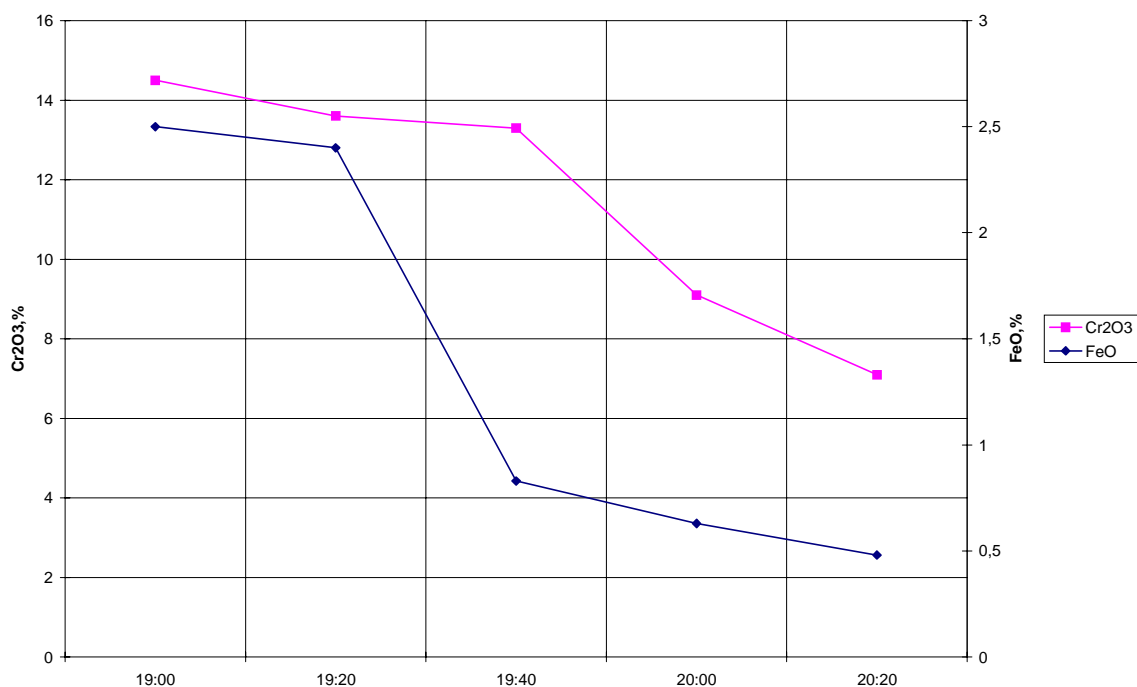


Рис. 71. Зависимость концентрации оксидов хрома и железа в расплаве шлакового шпата от времени (плавка 29.08.00).



Рис. 72. Выпуск шлака плавки феррохрома в шлаковню 29 августа 2000 г.



Рис. 73. Выпуск феррохрома в сталеразливочный ковш 29 августа 2000 г.



Рис. 74. Разливка феррохрома из ковша по изложницам 29 августа 2000 г.



Рис. 75. Участники плавки феррохрома 29.08.00 в кабинете мастера цеха. Слева направо: Н.А. Дубинин, С.В. Дигонский, В.Н. Фролин, М.Ю. Смирнов, Ю.Г. Зубар-Ткачук.

Ниже приведено описание этапов плавки.

1. Для проведения плавки в ванну печи завалили 150 кг феррохрома предыдущей плавки, содержащего 56.5% хрома, 350 кг чугуна и 4000 кг шлака предыдущей плавки. Кроме того, для плавки подготовили 9000 кг хромовой руды, содержащей 56.5% Cr_2O_3 , и 1500 кг восстановителя (анодных огарков).

2. Включение печи в дуговом режиме в 12^{55} , в 13^{15} – переход на рудно-термический режим. Расход электроэнергии на розжиг составил 720 кВтч.

3. С 13^{15} до 15^{50} печь работала в руднотермическом режиме без загрузки руды с периодическим отключением печи для замены и наращивания электродов. Проверялась стойкость орошаемого кожуха. Расход электроэнергии в период «холостого хода» печи составил 12840 кВтч.

4. В период с 15^{55} до 22^{55} загрузка 9000 кг хромовой руды и 1500 кг анодных огарков. Кроме того, с 20^{20} до 21^{00} было загружено дополнительно 1300 кг плавикового шпата для сопоставления его расхода с увеличенным диаметром ванны печи. Расход электроэнергии в этот период составил 17520 кВтч.

Об интенсивности восстановительного процесса можно судить по рис. 69, на котором видно, что пламя выбивается не только из электродных отверстий

кожуха, но и из смотрового окна. Так же отчетливо видно интенсивное горение оксида углерода в воздухозаборнике на торце трубчатой печи.

5. В период с 22⁵⁵ до 03¹⁵, после загрузки всей руды, происходило восстановления оксида хрома из расплава при его прогреве до 1650 °С. Расход электроэнергии в этот период составил 18480 кВтч. В этот же период – с 22⁵⁵ до 03¹⁵ – из расплава отбирались пробы для анализа шлака на содержание хрома, железа и магния (табл 42).

Таблица 42

Содержание оксидов хрома, железа и магния в шлаке

Время отбора проб	Содержание в шлаке (% мас.)		
	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO
23 ³⁰	10.0	0.91	44.2
23 ⁵⁰	8.9	0.84	48.1
00 ¹⁷	7.8	0.86	48.0
00 ³⁸	7.1	0.68	48.0
00 ⁵⁵	5.4	0.52	57.0
01 ¹⁵	4.4	0.48	54.0
01 ³⁵	3.8	0.58	54.0
01 ⁵⁵	3.6	0.51	54.9
02 ¹⁵	3.7	0.47	55.2
02 ³⁰	3.6	0.42	55.0
03 ¹⁵	1.9	0.37	55.5

На рис. 76 показан график зависимости содержания Cr₂O₃ и FeO в шлаке от времени. Из графика следует, что восстановление оксида хрома, растворенного в расплаве плавикового шпата, продолжается даже при снижении концентрации Cr₂O₃ в шлаке менее 2%.

Разделка плавки, проведенная 13 и 14 сентября, показала, что металлический кожух не претерпел никаких изменений и готов к следующей плавке, а магнезитовая футеровка подины печи подлежит замене. Расплав плавикового шпата растворил четыре слоя кирпича из шести, поэтому часть полученного феррохрома ушла в подину.

На основании обследования ванны был сделан вывод о единственно возможной завалке печи – с предварительным наплавлением слоя металла на подине. (Были опробованы две схемы загрузки печи: 1) предварительная завалка и расплавление металла с последующей завалкой плавикового шпата, 2) одновременная завалка металла и плавикового шпата. Вторая схема применялась 21 июня и 12 сентября, что привело к растворению подины; первая схема применялась 6 июля и 29 августа – подина и кожух остались целы).

Футеровка нижней части кожуха, выполненная из магнезитового кирпича, как и футеровка верхней части кожуха, выполненная из торкретмассы на основе магнезитовой крошки, остались фактически без изменений, так как были защищены гарниссажем.

Вес полученного феррохрома составляет 4900 кг. По данным ЗАО РАЦ «Механобр-Аналит» сплав имеет химический состав (% мас.): Cr – 66.8; Fe – 24.5; C – 7.7; Si – 0.35; P – 0.05; S – 0.02.

Содержание хрома в сплаве равно 3273 кг.

Вес полученного шлака составляет 7600 кг. Содержание Cr_2O_3 в шлаке равно 144 кг, а содержание хрома в шлаке – 99 кг.

В 9000 кг хромовой руды содержится 5085 кг Cr_2O_3 или 3480 кг хрома.

Таким образом, извлечение хрома в сплав составляет 94%.

Суммарное содержание хрома в сплаве и шлаке составляет 3372 кг или 97% от содержания хрома в руде. Полученные значения находятся в пределах ошибки взвешивания хромовой руды.

Общий расход электроэнергии составил 49560 кВтч, вследствие длительной работы печи, вызванной необходимостью проверки стойкости орошаемого кожуха.

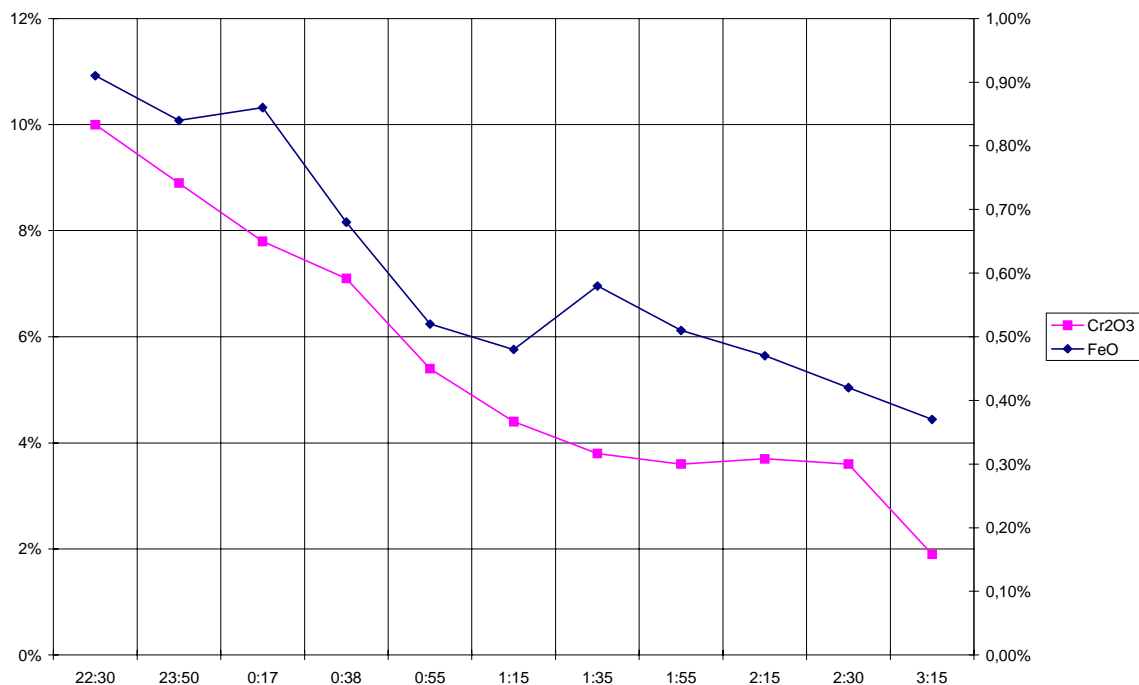


Рис. 76. Зависимость концентрации оксидов хрома и железа в расплаве плавикового шпата от времени (плавка 12.09.00).

Проведенная плавка наглядно продемонстрировала возможность использования водоохлаждаемого кожуха, причем именно с оросительной системой охлаждения. Высокий расход электроэнергии является предметом исследования и корректировки в следующих плавках.

На рис. 77 изображены участники шестой плавки феррохрома, проведенной с применением водоорошаемого кожуха 12.09.00.

Седьмая и восьмая восстановительные плавки хромовой руды, с использованием ванны в виде водоорошаемого кожуха, были проведены 28.09.00. и 18.10.00. Однако эти плавки проводились сотрудниками цеха № 23 без участия автора, который в период 20.09.00–01.12.00 руководил строительством и запуском пирометаллургического участка в ЗАО «Золото Северного Урала» (раздел 3.9).



Рис. 77. Участники плавки феррохрома, проведенной 12.09.00. Слева направо: С.А. Верхоглядов, С.В. Дигонский, М.Ю. Смирнов.

Как уже говорилось выше все плавки, проведенные на установке трубчатая печь – электропечь имели эколого-аналитическое сопровождение, при этом оказалось, что все экологические показатели восьми проведенных плавок находятся в допустимых пределах. Вот как эти плавки характеризуются Центром государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Ленинградской области [260]:

«В период с 25.04.00 по 18.10.00 на экспериментальной печи ДС–6Н1 проведено восемь плавок на хромитовом концентрате. За период проведения опытных плавок на участке выполнен ряд инженерно-технических и природоохранных мероприятий, направленных на создание и повышение эффек

тивности работы систем отопления, водоохлаждения, рекуперации отходящих газов, газоочистки.

Процесс проведения плавов сопровождался аналитическим контролем объемов и состава выбросов в атмосферу, который проводила лаборатория «Ленкомэкологии». Контроль вели непосредственно на источнике выбросов после установки очистки газов (труб Вентури). Неорганизованных источников выделения не наблюдалось.

Определялись объемы валовых выбросов и содержание фтористого водорода, хрома 3-х и 6-и валентного, общей пыли и оксидов железа. По предварительным данным установлены превышения ПДВ по валовым выбросам трехвалентного хрома, оксидов железа и взвешенным веществам. Выбросы окислов углерода, двуокиси азота значительно ниже установленных ПДВ; содержание шестивалентного хрома ниже пределов обнаружения.

Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны осуществлялся испытательной лабораторией Центра Госсанэпиднадзора в Ленинградской области. Содержание фтористого водорода, оксидов железа, оксидов азота, пыли – ниже ПДК, 6 проб хрома 6-ти валентного из 18 на уровне ПДК.

На основании вышеизложенного, проведение опытных плавов на экспериментальной печи ДС–6Н1 в дальнейшем возможно только при условии разработки и согласования с инспектирующими организациями Программы дополнительных оздоровительных мероприятий (природоохранных и санитарно-технических), включающей также согласованный план-график обязательного сопровождения каждой опытной плавки лабораторным контролем выбросов в атмосферу, воздух рабочей зоны и сточные воды силами аккредитованной лаборатории» [260].

Из приведенной цитаты очевидным образом следует, что содержание фтористого водорода не превышает ПДК, а шестивалентного хрома – ниже пределов обнаружения.

Что же касается «превышения ПДВ по валовым выбросам трехвалентного хрома, оксидов железа и взвешенным веществам», то вполне естественно, что взвешенные вещества (пыль) образуются и трехвалентным хромом в виде Cr_2O_3 , и оксидами железа, входящими в состав руды. В качестве иллюстрации к образованию взвешенных веществ на рис. 78 приведена фотография, украшающая в течение многих лет обложку периодического журнала «Электрометаллургия» и, можно сказать, являющуюся визитной карточкой современной электрометаллургии. Одного взгляда на эту фотографию достаточно, чтобы понять: для определения валовых выбросов взвешенных веществ в металлургии не требуется вообще никаких приборов.

Девятая восстановительная плавка хромовой руды (четвертая с применением водоорошаемого кожуха) была осуществлена 14 февраля 2001 г в присутствии сотрудников аналитических лабораторий Ленкомэкологии и Леноблсэс. Цель проведения плавки, помимо получения феррохрома, заключалась в проверке работоспособности узлов и агрегатов после зимнего периода, в снятии экологических и энергетических характеристик процесса, а также в продолжении испытаний кожуха ванны.

Для проведения девятой электроплавки было подготовлено 8100 кг хромовой руды, содержащей 56.5% Cr_2O_3 , 5300 кг крупнокускового плавикового шпата и 1300 кг восстановителя (анодных огарков).

Предварительно (за несколько дней до проведения плавки) в ванну печи загрузили 1450 кг феррохрома предыдущей плавки, расплавили его и охладили, после чего на металл завалили 5300 кг плавикового шпата.



Рис. 78. Фотография с обложки журнала «Электрометаллургия», наглядно показывающая экологические условия современной электроплавки.

Ниже приведено описание этапов плавки.

1. В 11⁰⁰ зажгли дугу на пятой ступени (281 в), в 11³⁰ перешли на четвертую ступень (225 в), В 11⁴⁵ перешли из дугового режима плавки в руднотермический. Расход электроэнергии на розжиг составил 720 кВтч.

2. С 11⁴⁵ до 13³⁰ печь работала в руднотермическом режиме без загрузки руды с периодическим отключением печи для наращивания электродов. Проверялась стойкость орошаемого кожуха. В 12²⁵ перешли на 9 ступень (162 в). Попытка замерить температуру шлакового расплава не удалась, не работает термопара. Вызван мастер КИП и А. В 12⁵⁰ включено вращение трубчатой

печи на холостом ходу. В 13³⁰ не дождавшись ремонта термопары измерили температуру расплава пирометром. Она составила 1700 °С. Начали загружать в трубчатую печь хромовую руду.

3. В период с 13³⁰ до 17⁴⁵ загрузка в ванну печи 8100 кг хромовой руды и 1300 кг восстановителя. О ходе восстановительного процесса можно судить по интенсивности горения оксида углерода в отверстиях кожуха.

- 13⁴⁵ опасаясь перегрева шлаковой ванны перешли на 11 ступень (118 в);
- 13⁵⁵ вышел из строя шнек, питающий трубчатую печь рудой. Принято решение 1 кубель (1000 кг) загрузить через площадку загрузки восстановителя через железную трубу;

- 14¹⁵ загружено 500 кг руды, перешли на девятую ступень (162 в);
- 14²⁵ перешли на четвертую ступень (225 в), идет разогрев расплава;
- 14³⁰ температура в трубчатой печи: вход печных газов 573 °С, выход – 32 °С. Плавка идет без изменения температуры расплава. Закончена загрузка руды через площадку загрузки восстановителя;

- 15⁰⁰ температура в трубчатой печи: вход – 667 °С, выход – 74 °С;
- 15¹⁰ первый замер температуры расплава термопарой 1600 °С;
- 16¹⁵ продолжается загрузка руды и восстановителя через питатели;
- 16²⁵ измерение температуры расплава термопарой – 1640 °С.
- 17⁰⁰ температура расплава 1600 °С;
- 17³⁵ закончена подача руды в трубчатую печь, температура на входе – 533 °С, на выходе – 87 °С.

- 17⁴⁰ температура расплава – 1750 °С.

Расход электроэнергии в период с 11⁰⁰ до 17⁴⁵ (розжиг дуги, расплавление плавикового шпата, загрузка и восстановление руды) составил 12 200 кВтч.

Расход воды на охлаждение кожуха, шлейфов и течи в этот период составил 72 м³.

4. В период с 17⁴⁵ до 20³⁰ происходило восстановления оксида хрома из расплава при интенсивном прогреве последнего.

- 17⁴⁵ остановлена вращающаяся трубчатая печь, температура на входе – 1149 °С, на выходе – 229 °С;

- 18⁰⁰ температура расплава – 1720 °С, перешли на 11 ступень (118 в);

- 18¹⁵ перешли на 8 ступень (225 в);

- 20³⁰ печь отключена из-за опасения нехватки воды на охлаждение.

Общий расход электроэнергии 28 800 кВтч, расход воды – 105 м³.

5. В период с 18⁰⁰ до 20³⁰ отбирались пробы шлака для химического анализа на содержание хрома, железа и магния (табл 43).

Разделка плавки, проведенная 19 февраля, показала, что ни металлический кожух, ни магнезитовая футеровка кожуха и подины не претерпели никаких изменений и готовы к следующей плавке. Таким образом, была доказана возможность использования водоорошаемого кожуха в промышленных условиях.

Масса полученного феррохрома составляет 3800 кг, а масса шлака – 6800 кг. После разделки плавки были дополнительно отобраны пробы сплава и шлака и проанализированы в ЗАО РАЦ «Механобр-Аналит».

Таблица 43

Содержание оксидов хрома, железа и магния в шлаке

Время отбора проб	Содержание в шлаке (% мас.)		
	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO
18 ⁰⁰	29.1	6.8	25.0
18 ²⁰	23.7	5.3	26.9
18 ⁴⁰	20.6	4.4	27.1
19 ⁰⁰	16.6	4.2	28.1
19 ²⁰	12.1	3.2	29.0
19 ⁴⁰	9.1	2.1	29.9
20 ⁰⁰	7.9	2.5	30.8
20 ²⁰	7.0	1.8	31.0
Утро	6.1	0.1	31.9

В табл. 44 приведены результаты анализа сплава, а в табл. 45 – результаты анализа шлака, отобранных в различных точках.

Таблица 44

Содержание хрома, железа и углерода в сплаве (% мас.)

Элемент	Место отбора пробы		
	Верх слитка	Середина слитка	Низ слитка
Cr	16.3	25.7	64.5
Fe	78.9	69.5	28.4
C	2.8	4.6	6.2
S	0.038	0.02	0.012
P	0.10	0.04	0.01

Таблица 45

Содержание оксидов хрома, железа и магния в шлаке (% мас.)

Оксид	Место отбора пробы		
	Верх шлака	Середина шлака	Низ шлака
Cr ₂ O ₃	6.1	8.2	10.0
FeO	0.1	2.6	4.3
MgO	31.9	30.9	26.1

Поскольку содержание оксида хрома в шлаке колеблется от 6.1 до 10.0%, а содержание хрома в сплаве колеблется от 16.3 до 64.5%, то никак нельзя установить извлечение хрома из руды в сплав. Расхождение в химическом составе сплава по высоте, вероятно, свидетельствует о недостаточном прогреве и усреднении сплава.

На рис. 79 показан график зависимости содержания Cr₂O₃ и FeO в шлаке от времени. Из графика следует, что что восстановление оксида хрома, рас

творенного в расплаве плавикового шпата, могло продолжаться и далее, но было остановлено.

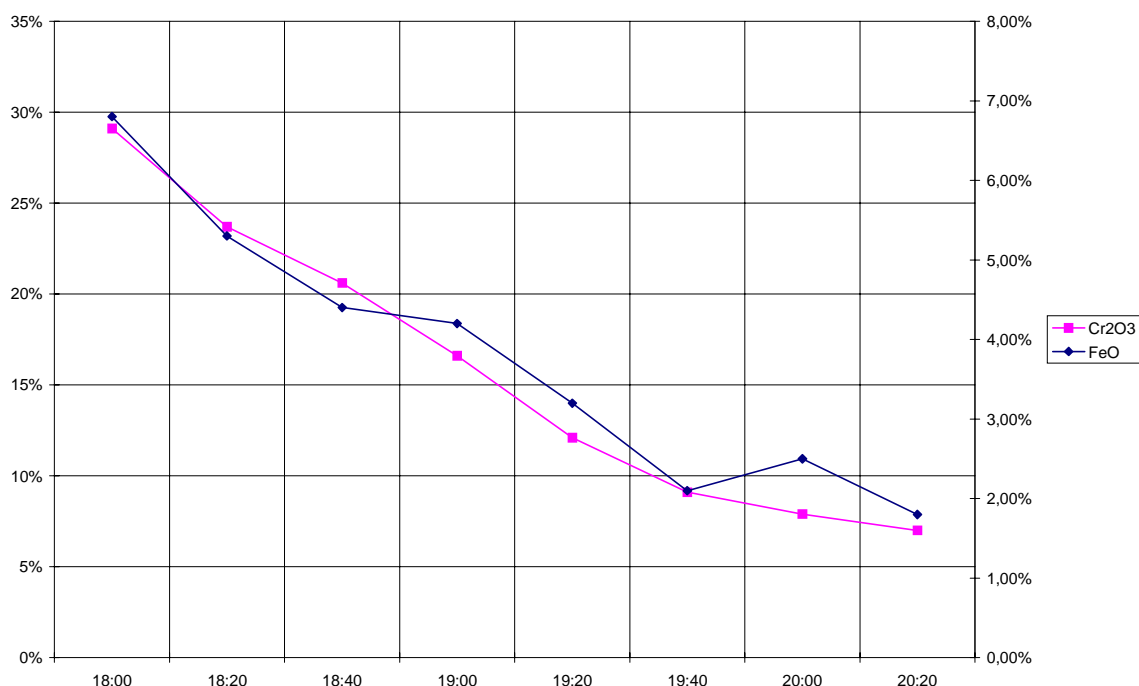


Рис. 79. Зависимость концентрации оксидов хрома и железа в расплаве плавикового шпата от времени (плавка 14.02.01).

Экологическая безопасность проведенной плавки подтверждается результатами химико-аналитического сопровождения. В частности, проводившая измерения в рабочей зоне экологоаналитическая лаборатория ЗАО «Управление «Радар» представила данные опробования в различных точках установки: 1) рабочее место у электропультов, 2) площадка у смотрового окна в своде печи ДС6–Н1, 3) площадка загрузки восстановителя, 4) площадка у бункера загрузки руды в трубчатую печь.

Результаты измерений, представленные лабораторией ЗАО «Управление «Радар», убедительно свидетельствуют, что экологические показатели девятой плавки находятся в допустимых пределах. На рис. 80 приведена копия первой страницы протокола аналитических измерений, из которой следует, что содержание в атмосфере рабочей зоны таких химических факторов, как взвешенные вещества, фтористый водород, оксид железа, диоксид азота, оксид углерода, хром шестивалентный и хром трехвалентный, значительно ниже допустимого уровня.

Рассуждая об экологической опасности шестивалентного хрома, не следует забывать, что этот катион получается электрохимическим путем главным образом в гальваническом производстве. Возможность его образования из трехвалентного хрома в процессе углестермического восстановления Cr_2O_3

представляется настолько маловероятной, что не подлежит серьезному обсуждению. Что же касается фтористого водорода, то вероятность его образования в руднотермических печах, работающих на переменном токе, намного ниже, чем в алюминиевых электролизерах, где на фторидный расплав накладывается постоянный ток. В то же время производство алюминия, хотя и не признается экологически безупречным, но устойчиво развивается без каких-либо попыток его сворачивания из-за применения технологии, связанной с расплавами фторидов.

Экоаналитическая лаборатория
 ЗАО «Управление «Радар»
 Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510171.
 Срок действия до 1 декабря 2005 г.

ПРОТОКОЛ № 3/1
Аналитических измерений в рабочей зоне

Наименование организации- ЗАО «Центролит», г. Тихвин
 Место отбора проб- Цех 023, плавильное отделение, точка 1, рабочее место –у электропультов
 Время и дата отбора- 14 февраля 2001 г.
 Условия доставки проб- автотранспорт
 Образец поступил в лабораторию- 15 февраля 2001г.
 Пробы отобраны в присутствии Заказчика

Результаты аналитических измерений

Определяемые показатели	Результаты измерений	Допустимые уровни	НД на методы исследований, МВИ
1	2	3	4
Показатели микроклимата:			СанПиН 2.2.4.548-96
Температура воздуха, град.С	3	22	ГОСТ 12.1.005-88
Влажность воздуха, %	84	15-75	Р 2.2.755-99
Скорость движения воздуха, м/с	0,6	0,5	
Физические факторы:			СН 2.2.4/2.1.8.562-96
Уровень звука эквивалентный, дБА	90,7	80	СН иП 23-05095
Максимальный уровень звука, дБА	91	80	ГОСТ 24940-96
Освещенность, лк	20	200	МУ 2.2.2.4.706-98/МУ ОТ РМ 01-98
Химические факторы, мг/м ³ :			ГН 2.2.5.686-98 ГН 2.2.5.687-98
Взвешенные вещества	2,8; 2,7; 3,0	4,0 мг/м ³	Гравиметрический
Фтористый водород	<0,1<0,1<0,1	0,5	
Железа оксид (по Fe)	0,03; 0,026; 0,028	4,0	Потенциометрический
Азота диоксид	<1;<1;<1	2,0	Атомно-абсорбционный
Оксид углерода (II)	0,93; 0,93; 0,93	20,0	Фотометрический
Хром шестивалентный (по CrO ₃)	<0,0025	0,01	Хроматографический
Хром трехвалентный	<0,03	1,0	Фотометрический
			Атомно-абсорбционный

Рис. 80. Результаты измерения содержаний вредных веществ в рабочей зоне печи во время плавки феррохрома 14.02.01.

4.3. ВЫВОДЫ

1. В условиях заводского литейного цеха в промышленной дуговой сталеплавильной электропечи ДС6–Н1 было выплавлено 14400 кг высокоуглеродистого феррохрома.

2. Применение предварительно наведенного в ванне печи расплава на основе плавикового шпата позволяет осуществлять производство феррохрома непосредственно из неокискованной хромовой руды.

3. Технология углестермического восстановления хромовой руды из расплава плавикового шпата реализуется в электропечи ДС6–Н1 с ванной, футерованной, угольными блоками, или представляющей водоорошаемый кожух, защищенный гарниссажем.

4. Углестермическое восстановление оксидов хрома и железа из расплава плавикового шпата протекает не по всему объему расплава, а только на его поверхности, что позволяет избежать пенообразования.

5. Подача хромовой руды в электропечь осуществляется из трубчатой вращающейся печи, при этом происходит предварительный нагрев и частичное восстановление шихты в противотоке отходящего из печи высокотемпературного оксида углерода.

6. Извлечение хрома из руды при ее углестермическом восстановлении из расплава плавикового шпата существенно повышается, а потери хрома с отвальными шлаками снижаются.

7. Процесс восстановления хромовой руды из шлакового расплава сопровождается газификацией негорючего углеродистого восстановителя с образованием оксида углерода, обладающего значительным энергетическим и восстановительным потенциалом.

Описание процесса промышленного получения оксида углерода при углестермическом восстановлении оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, приведено в следующей главе.

5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Исследование технологических характеристик процесса восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве криолита или плавикового шпата, твердым углеродом, плавающим на поверхности расплава, показало, что взаимодействие протекает по прямой реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$, для описания которой не требуется участие промежуточных газообразных соединений. Кроме того, было установлено, что скорость процесса не зависит от реакционной способности восстановителя, в качестве которого можно применять не только металлургический кокс или энергетический уголь, но и негорючие углеродистые материалы – электродный бой, анодные огарки и отходы угольной футеровки.

Это означает, что процесс углетермического восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, можно рассматривать и как газификацию углеродистого материала кислородом восстанавливаемого оксида металла с образованием стехиометрического количества оксида углерода, нагретого до температуры процесса. Для того, чтобы яснее представить энергетические преимущества такого восстановительного процесса, следует более подробно рассмотреть процесс газификации углеродистых материалов.

5.1. ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

В технике и в быту существует понятие «топливо» – вещество, при сжигании которого, выделяется тепловая энергия. Известно, что по агрегатному состоянию различаются твердое, жидкое и газообразное топливо, при этом твердое топливо имеет отличительную особенность: оно сгорает не полностью, а образует твердый остаток, именуемый золой.

Кроме того, считается, что все виды твердого топлива представляют собой непрерывный ряд превращений, образуя так называемые ископаемые топлива: торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит – графит.

Теплотворная способность (калорийность) твердого топлива возрастает от древесины и торфа к антрациту и графиту, с увеличением содержания углерода (табл. 46).

Таблица 46

Теплотворная способность твердого топлива

Вид топлива	Теплотворная способность, ккал/кг
Древесина сухая	3000–3500
Торф	4000–4500
Бурый уголь	5000–5500
Каменный уголь	5500–7000
Антрацит	6500–7000
Графит	7800

Теплотворная способность топлива основана на реакции окисления углерода кислородом по реакции: $C + O_2 \rightarrow CO_2$, чем больше углерода, тем больше тепла. Каждые 12 граммов углерода (1 грамм-атом) теоретически выделяют при окислении 94.05 ккал (393.2 кДж) тепла.

Как видно из таблицы, самым калорийным топливом является графит, но все другие разновидности твердого топлива имеют очень существенное преимущество – их можно поджечь и они будут гореть. Горение – это автогенное окисление кислородом воздуха, то есть процесс, который поддерживает сам себя. Способность топлива к горению никак не связана с его теплотворностью, поэтому графит, более теплотворный, чем древесина, не применяется в качестве топлива.

Все это хорошо известно, но ведь если для необходимую для газификации топлива энергию получать за счет сжигания самого газифицируемого топлива, то таким путем очень трудно газифицировать плохо горящие автомобильные покрышки и совсем нельзя газифицировать негорючий графит. Кроме того, твердое топливо (зольные угли, горючие сланцы) при прямом сжигании никогда не сгорает полностью, то есть имеет очень низкий коэффициент использования теплотворной способности.

Для того, чтобы вовлечь в процесс газификации негорючие углеродистые материалы (графит) и одновременно повысить к.п.д. твердого топлива следует пространственно разделить процессы горения и газификации.

Газификация твердого углеродистого материала, в отличие от горения – это процесс окисления топлива без выделения тепла, то есть полное превращение его в горючие газы, которые можно транспортировать и сжигать на удалении от места газификации.

Однако классическая схема газификации углеродистого вещества, то есть, превращение углерода в горючий газ, предусматривает обязательное сочетание следующих необходимых условий процесса [334]:

- газифицируемый углеродистый материал должен обязательно представлять собой горючее вещество – уголь, сланец, древесина и т.п;
- газифицирующий реагент – водяной пар, либо диоксид углерода должен непременно содержать свободный кислород, обеспечивающий горение;
- высокая температура, при которой осуществляется взаимодействие газифицируемого материала с газифицирующим реагентом достигается путем сжигания части газифицируемого материала по реакции $C + O_2 \rightarrow CO_2$;
- другая часть газифицируемого материала взаимодействует при высокой температуре, например, с водяным паром по реакции $H_2O + C \rightarrow CO + H_2$ с образованием оксида углерода и водорода.

Это означает, что общепринятая схема газификации является только частным случаем, пригодным лишь для горючих углеродистых материалов. По этой схеме невозможно газифицировать углеродистые вещества, не обла-

дающие способностью гореть: если в газогенератор, предназначенный для газификации угля, задавать графит, то процесс остановится.

Таким образом, несмотря на «всестороннюю изученность технологии и аппаратуры для газификации топлива» [334], требуется принципиально новый подход к этому явлению, который изменит представление о газификации, как о процессе, протекающем параллельно горению газифицируемого топлива, и позволит осуществлять газификацию негорючих углеродистых веществ.

Между тем, вся история развития представлений о газификации твердого топлива – это история заблуждений и, как следствие, значительных энергетических потерь. Изучение некоторых литературных источников двадцатого века [24, 60, 61, 68, 69, 177, 239, 283, 289, 334, 336, 343, 349, 363] показывает, что о газификации сложилось устойчивое представление, как о процессе, при котором в одном и том же агрегате осуществляется сжигание части твердого топлива и газификация другой части этого же топлива за счет полученного тепла, причем и в 1920 [283], и в 1932 [343], и в 1940 [69], и в 1989 [24, 349], и даже в 2006 [61] годах такая технология рассматривалась как законченная и не требующая усовершенствования. Примерами могут служить следующие цитаты.

«Газогенераторную печь, работающую на дровах, изобрел бельгийский инженер Ламбер. Принцип действия установки Ламбера несложен. Она разделена на две камеры. В первой очень медленно горят дрова, давая температуру до 500 °С. Во второй сжигается полученный при горении дров газ, здесь уже температура поднимается до 900 °С. Все это заключено в стальной кожух с воздушной прослойкой, откуда в помещение идет горячий воздух» [349].

«Печь «Буллерьян» расходует намного меньше топлива, чем другие печи. Это достигается путем его сжигания в два этапа. Сначала топливо в нижней части печи горит при ограниченном поступлении кислорода с образованием горючего газа. Затем газ дожигается в верхней части печи путем подачи воздуха через специальные сопла. Образовавшееся в печи тепло идет на нагревание воздуха, проходящего по трубкам вдоль стенок печи и самотеком подается в помещение» [24].

Таким образом, и печь «Буллерьян», и печь Ламбера работают по принципу обычных газогенераторов девятнадцатого века: в первой камере производится неполное окисление твердого топлива до оксида углерода, который затем дожигается во второй камере. А вот как описывается принцип работы газогенератора уже нашими современниками в двадцать первом веке:

«Газогенератор использует простой, хорошо проверенный способ преобразования твердого топлива в газообразное. На стадии газификации топливо и кислород воздуха, подаваемого в ограниченном количестве в камеру газобразования, нагреваются раскаленным реактором и вступают между собой в реакцию. В результате нее топливо разлагается на углерод, водяной пар, смолы и масла. Дальнейшая реакция между кислородом и углеродом обеспечи

вает температуру, достаточную для образования окиси углерода (СО) – главного горючего компонента вырабатываемого газа» [61].

Однако для более эффективного сжигания не только древесины в печи Ламбера, но и бензина в двигателе внутреннего сгорания, и даже природного газа в котельных топках или в бытовых приборах их необходимо предварительно газифицировать. Ведь трудно изобрести что-либо более парадоксальное, нежели дожигать с помощью специального катализатора высококалорийное топливо – оксид углерода – вне автомобильного двигателя в выхлопной трубе. И почему-то никто не обращает внимания на сажевые слои в газовых водонагревателях и в вентиляции над газовыми плитами: ведь если присутствует сажа, то всегда имеется и неокисленный водород – процесс пиролиза углеводородов рассмотрен в работах [97, 98, 170] весьма подробно.

Тысячи лет человек, разжигая костер, не представлял, что одновременно с горением углеводородного топлива (древесины) происходит и его пиролиз, то есть, образуется сажа и одновременно водород в виде облака над костром. И если это облако водорода направить под купол воздушного шара, как это сделал француз Монгольфье в 1739 году, или еще раньше русский дьяк Крякутной в 1631 году, считая, что шар наполняется «дымом поганым и вонючим», то шар полетит.

Следовательно, для повышения коэффициента использования теплотворной способности твердого топлива следует не сжигать его, а окислять кислородсодержащими соединениями (например, диоксидом углерода и водяным паром) с полным переводом топлива в горючие газы – оксид углерода и водород.

Возникает вопрос: можно ли целенаправленно создавать такое сочетание обязательных условий газификации, которое обеспечит оптимальное течение процесса и позволит газифицировать любые углеродистые вещества в произвольной последовательности, не прекращая процесса газификации.

Очевидно, что наличие таких кислородсодержащих газов как H_2O и CO_2 уже является первым условием газификации, а нагревая эти газообразные соединения до высокой температуры посторонним источником тепла мы соблюдаем второе условие и получаем возможность вовлекать в процесс газификации любой углеродистый материал.

Но ведь при сгорании любого углеводородного топлива в качестве конечных продуктов образуются именно диоксид углерода (CO_2) и водяной газ (H_2O), обладающие высокой температурой, следовательно, именно этими газами и надо окислять (газифицировать) все твердые углеродистые вещества – как горючие, так и не горючие.

Разработанный автором с коллегами принцип комбинированного сжигания углеводородного топлива – горение газа с последующей газификацией твердого углеродистого материала продуктами сгорания – позволяет максимально использовать теплотворную способность газифицируемого углерода,

превращая его в оксид углерода и водород, то есть, в синтез-газ [102, 139, 151, 162, 163, 173].

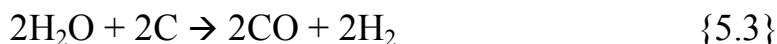
Так, например, горение метана осуществляется по реакции:



Теплота сгорания метана $Q_c = 212.8$ ккал/моль (889.5 кДж/моль) CH_4 . Если нагретые до температуры свыше 1000°C продукты сгорания (CO_2 и H_2O) пропустить через газопроницаемый слой любого твердого углеродистого материала, например графита, то будут протекать следующие реакции:



тепловой эффект реакции $-Q_p = -41.0$ ккал/моль (-171.4 кДж/моль) CH_4 ;



тепловой эффект реакции $-Q_p = -31.05 \times 2 = -62.1$ ккал/моль (-259.6 кДж/моль) CH_4 .

Затраты тепла на превращение углекислого газа и воды, образованных при сгорании 1 г-моль метана, в оксид углерода (4 г-моль) и водород (2 г-моль) составят: $41.0 + 62.1 = 103.1$ ккал (431 кДж).

В то же время, количество теплоты, выделившееся при сжигании четырех молей оксида углерода и двух молей водорода по реакциям:



составит: $67.5 \times 4 + 57.6 \times 2 = 385.2$ ккал/моль (1610.4 кДж/моль) CH_4 .

Таким образом, суммарный энергетический эффект от сжигания метана, окисления графита продуктами сгорания метана и дожигания продуктов конверсии по следующим реакциям:



составит 494.9 ккал/моль (2068.7 кДж/моль) CH_4 . Это означает, что продукты сгорания 1 г-моль метана газифицируют при высокой температуре 3 г-атома

любого негорючего углеродистого вещества, высвобождая его теплотворную способность.

Для реализации принципа комбинированного сжигания топлива требуется создать специальную многокамерную печь, в которой газификация углеродистого материала осуществляется продуктами сгорания газообразного топлива, являющегося, в свою очередь, продуктом газификации.

Эксплуатация целой серии таких многокамерных печей открывает следующие возможности:

- высокоэффективная газификация различных углеродистых веществ, сжигание которых невозможно или нецелесообразно (графит, зольный уголь, сланцы, торф, нефтебитум, древесина, резина, бытовой мусор и т.п.);

- получение оксида углерода и водорода (синтез-газа) в неограниченном количестве;

- непрерывный режим газификации при любой последовательности газифицируемых углеродистых веществ;

- автономный (автогенный) режим работы практически в любом регионе с использованием любого углеродистого материала;

- решение современных экологических проблем, например газификация иловых полей, нефтяных проливов, отходов древесины и т.п.

Решение проблемы газификации негорючих углеродистых веществ позволит говорить прежде всего об обеспечении энергетической безопасности стран, не имеющих месторождений нефти и газа, но обладающих значительными запасами низкокачественного топлива – торфа, горючих сланцев, зольных углей, а также графита.

Однако подавляющее большинство энергетиков все еще не видит никакой разницы между горением топлива и его окислением, по-прежнему остается не исследованной газификация углеродистых веществ не только кислородсодержащими газами, но и шлаковыми расплавами.

Для того, что бы показать, что автор не одинок в своих взглядах, можно привести отрывок из работы, в которой достаточно полно охарактеризовано состояние проблемы использования твердого топлива [270]:

«Все известные способы сжигания углей в топках котлов и на электростанциях не позволяют комплексно использовать составляющие углей и не являются экологически приемлемыми.

При традиционном способе сжигания углей на электростанциях страны в золоуносе остается до 18–25% несгоревшего углерода, который находится в виде кокса, ошлакованного зольной частью.

Ежегодно в России образуется более 115 млн. т золоуносов, занимающих около 250 тыс. га земли, пригодной для сельскохозяйственной и производственной деятельности. В местах нахождения золошлакоотвалов дренирующая через почву вода засоряет реки, озера, колодцы населенных пунктов, а при скорости ветра 8 м/с концентрация золошлаковых частиц в атмосфере воздуха превышает санитарные нормы в несколько раз.

Особый вред представляют газовые выбросы. Теплоэнергетика относится к числу отраслей, существенно засоряющих окружающую среду. Из общего объема вредных выбросов в атмосферу на теплоэнергетику приходится ~27%.

В дымовых газах ТЭС после очистки содержится от 450 до 1200 мг/нм³ оксидов азота (санитарная норма 230 мг/нм³) и от 800 до 1500 мг/нм³ оксидов серы. Все это приводит к резкому повышению кислотных дождей; ежегодно усиливается тепловой эффект (за счет CO₂) над планетой.

В мировой экономике идет перестройка топливно-энергетического комплекса с ориентацией его на развитие атомной энергетики, газификации угля, а также на всемерное использование возобновляемых источников энергии – ветра, солнечной энергии, биомассы.

При этом в выборе направлений основополагающими являются экологически чистые технологии. К сожалению в России такая переориентация осуществляется крайне медленно.

В мире сейчас работают десятки заводов по газификации углей. В нашей стране в 1958 г. было свыше 350 газогенераторов, дававших ~35 млрд. м³ газов разного назначения из углей. В настоящее время остались единицы за консервированных установок. А между тем для нашей страны будущее представляется в преимущественном развитии газификации углей (в основном канско-ачинских) и совершенствовании атомной энергетики».

Соглашаясь с автором работы [270], следует еще раз подчеркнуть, что металлургические процессы являются мощным источником горючих газов, например, давно уже освоено использование теплотворной способности доменного газа.

Рассмотренный в разделе 2.5. металлургический процесс «Ромелт» позволяет применять одновременно в качестве топлива и восстановителя при производстве чугуна неподготовленный энергетический уголь, который в 2–3 раза дешевле коксующегося, а также использовать тепло от дожигания газов, выходящих из барботируемой шлаковой ванны [304]. Однако для осуществления процесса «Ромелт» требуется тепло от сжигания восстановителя, поэтому вместо энергетического угля нельзя применять, например, электродный бой или анодные огарки.

5.2. ГАЗИФИКАЦИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЯ ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

В разработанной автором технологии восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, твердым углеродом, плавающим на поверхности расплава, взаимодействие протекает по прямой реакции $MeO_{(ж)} + C_{(т)} \rightarrow Me_{(ж)} + CO_{(г)}$. При этом восстанавливаемый оксид металла, например Cr₂O₃ растворяется в расплаве при высокой температуре, а восстановление оксида хрома протекает по реакции:



Это означает, что в процессе восстановления оксида хрома из расплава имеются все три условия, необходимые для газификации негорючего углеродистого материала: 1) газифицируемый материал в виде анодных огарков, 2) кислородсодержащее соединение в виде оксида хрома, 3) высокая температура процесса. Следовательно, процесс восстановления оксида хрома из расплава плавикового шпата можно рассматривать как газификацию анодных огарков оксидом хрома, при этом в качестве продукта газификации образуется оксид углерода, сгорающий над ванной печи и в газоходе (рис. 20, 69).

Именно в этом состоит основное отличие технологии углетермического восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, от процесса «Ромелт», где в качестве восстановителя невозможно использовать негорючие углеродистые материалы (анодные огарки и отходы угольной футеровки), поэтому применяется энергетический уголь, горение которого обеспечивает высокую температуру процесса.

Можно рассчитать, например, тепловой баланс стандартной восстановительной плавки, в которой по данным работы [62] расход электроэнергии на выплавку 1 т углеродистого феррохрома с содержанием 65–70% хрома составляет 3200–3500 кВтч.

Теоретически, при полном извлечении в сплав хрома, железа и кремния, для получения 1 т углеродистого феррохрома потребуется 2200 кг хромовой руды, содержащей (% мас.): Cr_2O_3 – 46.80; FeO – 11.80; MgO – 20.90; Al_2O_3 – 6.90; SiO_2 – 9.10.

Условия расчета шихты для выплавки углеродистого феррохрома базируются на следующих показателях [62, 213].

Извлечение металлов:

- извлечение хрома: $2200 \times 0.468 \times 104 / 152 = 704.5$ кг;
- извлечение железа: $2200 \times 0.118 \times 56 / 72 = 201.9$ кг;
- извлечение кремния: $2200 \times 0.091 \times 28 / 60 = 93.4$ кг
- общая масса полученного сплава 998.8 кг.

Расход углерода на восстановление:

- на восстановление 704.5 кг хрома требуется 234.8 кг углерода;
- на восстановление 201.9 кг железа – 43.3 кг углерода;
- на восстановление 93.4 кг кремния – 80 кг углерода;
- на получение 1 т феррохрома – 358.1 кг углерода.

Расход энергии на восстановление:

- на восстановление 704.5 кг хрома требуется 1 244 225 ккал;
- на восстановление 201.9 кг железа – 134 768 ккал;
- на восстановление 93.4 кг кремния – 549 725 ккал;
- на производство 1 т феррохрома теоретически требуется 1 928 718 ккал, или 8 075 156 Дж, или 2243 кВтч электроэнергии, но как сказано выше, на практике эта величина составляет 3200–3500 кВтч.

В то же время теоретическая энергетическая выгода от производства 1 т углеродистого феррохрома рассчитывается следующим образом:

- при восстановлении 704.5 кг хрома образуется 547.5 кг CO;
- при восстановлении 201.9 кг железа – 100.9 кг CO;
- при восстановлении 93.4 кг кремния – 186.8 кг CO.
- при получении 1 т феррохрома образуется 835.2 кг или 668.2 м³ CO.

Энергетическая ценность оксида углерода составляет 3000 ккал/м³, следовательно, при сжигании 668.2 м³ CO выделяется 2 004 480 ккал, или 8 392 356 Дж, или 2331 кВтч энергии. То есть, с энергетических позиций процесс получения углеродистого феррохрома не является слишком затратным.

Однако этого не происходит в ферросплавных печах – взаимодействие по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ с образованием стехиометрического количества оксида углерода осуществляется только в процессе восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, твердым углеродом, плавающим на поверхности расплава.

Так, например, тепловой баланс восстановительной плавки хромовой руды, проведенной 06 июля 2000 г с получением высокоуглеродистого феррохрома, можно рассчитать следующим образом. В результате плавки было получено 2200 кг сплава, содержащего (% мас.): Cr – 69.3; Fe – 20.4; C – 5.3.

На восстановление 1525 кг хрома по реакции {3.22} теоретически требуется 2796908 ккал, а по реакции {3.20} – 2564430 ккал. На восстановление 450 кг железа требуется 300375 ккал.

Суммарный максимальный расход энергии на восстановление составляет 3097283 ккал или 3600 кВтч (на практике затрачено 6600 кВтч).

В то же время при восстановлении 1525 кг хрома образовалось 1231 кг или 985 м³ оксида углерода, а при восстановлении 450 кг железа – 225 кг или 180 м³ оксида углерода. Всего – 1165 м³ оксида углерода. При сжигании этого количества CO выделилось 3495000 ккал или 4064 кВтч энергии.

Горячие продукты сгорания оксида углерода позволили неоднократно нагреть воду в рекуператоре до температуры кипения. К сожалению, количественного учета объема и температуры проточной воды в рекуператоре не проводилось, но нет сомнения, что утилизация тепла отходящих газов открывает широкие возможности для обогрева производственных помещений.

5.3. ВЫВОДЫ

1. Процесс восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ можно рассматривать как газификацию восстановителя кислородом оксидов металлов.

2. Поскольку в качестве восстановителя применяется негорючий углеродистый материал, то металлургическая печь работает как универсальный газогенератор, в котором твердый углерод газифицируется оксидами металлов до оксида углерода.

3. Так как процесс восстановления всегда сопровождается образованием стехиометрического количества оксида углерода, то последний можно использовать как в энергетических целях, так и в качестве химического сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Заключении следует еще раз перечислить основные теоретические и технологические особенности руднотермической плавки, позволяющие интенсифицировать процессы получения металлов из неокускованного сырья.

1. Применение предварительно наведенного в ванне печи расплава на основе плавикового шпата или карбоната натрия позволяет перейти от твердой завалки шихты к загрузке неокускованного сырья, переводя его в жидкое состояние при температуре значительно ниже температуры плавления рудных оксидов.

2. Электропроводность расплава на основе плавикового шпата или карбоната натрия позволяет перейти от дуговой плавки к руднотермическому режиму с погруженными в расплав электродами, что обеспечивает тепловыделение в самом расплаве.

3. Жидкотекучесть расплава на основе плавикового шпата позволяет довести его соотношение к шихте, состоящей из тугоплавких оксидов, до значения 12–15:1, то есть, всего в 3–4 раза выше, чем при твердой завалке шихты в ферросплавных печах.

4. Углетермическое восстановление оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, протекает в основном на поверхности расплава, что позволяет избежать пенообразования.

5. Восстановление оксидов металлов из расплава плавикового шпата осуществляется в дуговой электропечи с ванной, футерованной угольными блоками, или представляющей водоорошаемый кожух, защищенный гарниссажем.

6. Подача шихты в электропечь осуществляется из трубчатой вращающейся печи, в которой шихта нагревается и частично восстанавливается в противотоке отходящего из печи высокотемпературного оксида углерода.

7. Углетермическое восстановление оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ осуществляется при пониженных температурах и протекает до полного восстановления за счет снижения парциального давления оксида углерода.

8. Растворение оксида алюминия в расплаве криолита по физико-химическим условиям никак не отличается от растворения этого оксида в расплавах других фторидов, а также от растворения других оксидов в расплавленном криолите.

9. Поскольку осуществимо углетермическое восстановление любых оксидов металлов, растворенных в расплаве фторидов, в том числе и криолита, то нет никаких причин выделять оксид алюминия из этого ряда – он точно так же восстанавливается из расплава криолита углеродом анода.

10. Скорость восстановления оксидов металлов из расплава плавикового шпата по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ не зависит от реакционной способности восстановителя, поэтому вместо кокса и энергетического угля мож

но использовать анодные огарки и отходы угольной футеровки алюминиевых электролизеров.

11. Процесс восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, по реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ можно рассматривать как газификацию восстановителя кислородом оксидов металлов.

12. Поскольку в качестве восстановителя применяется негорючий углеродистый материал, то металлургическая печь работает как универсальный газогенератор, в котором твердый углерод газифицируется оксидами металлов до оксида углерода.

13. Так как процесс восстановления всегда сопровождается образованием стехиометрического количества оксида углерода, то его можно использовать в энергетических целях или в качестве химического сырья.

14. Шлак восстановительной электроплавки, содержащий 15–20% фторида кальция, а также оксиды магния, алюминия и кремния ($\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$) может применяться в качестве металлургического флюса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Абрамов В.Я., Алексеев А.И., Бадалянц Х.А. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья. – М.: Metallurgy, 1990, 392 с.
- [2]. Абрамов Г.А., Ветюков М.М., Гупало И.П., Костюков А.А., Ложкин Л.Н. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. – М.: Metallurgizdat, 1953, 582 с.
- [3]. Аветисян Х.К. Основы металлургии. – М.: Metallurgizdat, 1947, 288 с.
- [4]. Агеенков В.Г., Михин Я.Я. Изыскание рационального способа переработки золотосодержащих гравитационных сульфидных концентратов. – Отчет о НИР СКГМИ, Орджоникидзе, 1952, 53 с.
- [5]. Агеенков В.Г., Михин Я.Я. Металлургические расчеты. – М.: Metallurgizdat, 1962, 208 с.
- [6]. Аксенов П.Н. Оборудование литейных цехов. – М.: Машиностроение, 1977, 510 с.
- [7]. Александровский С.В., Сизяков В.М. Способ получения скандийсодержащей лигатуры. – Патент РФ № 2162112 от 20.01.01.
- [8]. Антипин П.Ф. (Ред.) Производство металлического алюминия. – Труды ВАМИ, 1937, № 15, 172 с.
- [9]. Антипин Л.Н., Важенин С.Ф. Электрохимия расплавленных солей. – М.: Metallurgizdat, 1964, 356 с.
- [10]. Арутюнов В.А., Миткалинный В.И., Старк С.Б. Металлургическая теплотехника. Том I. Теоретические основы, топливо и огнеупоры. – М.: Metallurgy, 1974, 672 с.
- [11]. Байков А.А. Восстановление и окисление металлов. Собрание трудов, т. II, – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 292–317.
- [12]. Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. – М.: Metallurgy, 1966, 560 с.
- [13]. Баймаков Ю.В., Конторович Я.Е. (Ред.) Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. – М.: Metallurgy, 1970, 320 с.
- [14]. Баймаков Ю.В., Конторович Я.Е. (Ред.) Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. – М.: Metallurgy, 1971, 560 с.
- [15]. Баликов С.В., Дубинин Н.А., Панченко А.Ф. Освоение технологии плавки «золотой головки» на Сарылахской ОФ ГОК «Индибирзолото». – Отчет о НИР Иргиредмет, Иркутск, 1986, 56 с.
- [16]. Баликов С.В., Дубинин Н.А., Манохин А.П. Способ извлечения благородных металлов из гравитационных концентратов. – А.С. СССР № 1649815 от 11.10.89.
- [17]. Баликов С.В., Дементьев В.Е., Минеев Г.Г. Плавка золотосодержащих концентратов. – Иркутск, ОАО «Иргиредмет», 2002, 323 с.
- [18]. Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ивановский Л.Е. Экологически чистая переработка оловянных и свинцовых отходов. 1 Международный симпозиум

«Проблемы комплексного использования руд». – Санкт-Петербург, 1994, 10–14 мая. Тезисы докладов, с. 174.

[19]. Баринов Е.М. Краткий справочник доменщика. – М.: Metallurgy, 1965, 212 с.

[20]. Барышников И.Ф., Попова Н.Н., Оробинская В.А. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. – М.: Metallurgy, 1978, 432 с.

[21]. Башенко В.В., Донской А.В., Соломахин И.М. Электроплавильные печи цветной металлургии. – М.: Metallurgy, 1971, 320 с.

[22]. Башилов И.Я. Введение в технологию редких элементов. – М.-Л.: Госхимтехиздат, 1932, 276 с.

[23]. Белов В.Н., Большакова А.П., Данцис Я.Б., Ершов В.А., Постников Н.Н. Технология фосфора. – Л.: Химия, 1979, 336 с.

[24]. Белов Г. Газогенераторные устройства, работающие на дровах. – Правда, 1989, 02 ноября.

[25]. Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Хазанов Е.И. Алюминий. – М.-Л.: Цветметиздат, 1932, 160 с.

[26]. Беляев А.И., Бунич Г.М., Волков Н.И. Производство алюминия на Французских заводах. – М.-Л.: Цветметиздат, 1935, 132 с.

[27]. Беляев А.И., Студенцов Я.Е. Электролиз глинозема с несгораемыми (металлическими) анодами. – Легкие металлы, 1936, № 3, с. 15–24.

[28]. Беляев А.И., Студенцов Я.Е. Электролиз глинозема с несгораемыми анодами из окислов. – Легкие металлы, 1937, № 3, с. 17–24.

[29]. Беляев А.И., Хазанов Е.И. Специальный курс электрометаллургии алюминия. – М.-Л.: ОНТИ НКТП, 1937, 290 с.

[30]. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. – М.: Metallurgizdat, 1944, 544 с.

[31]. Беляев А.И. Физико-химические процессы при электролизе алюминия. – М.: Metallurgizdat, 1947, 184 с.

[32]. Беляев А.И., Ванюков В.А., Данилевский В.В., Крейтер В.М., Крестовников А.Н., Плаксин И.Н. Русские ученые в цветной металлургии. – М.: ГОНТИ, 1948, 144 с.

[33]. Беляев А.И. Очерки по истории металлургии легких металлов. – М.: ГОНТИ, 1950, 142 с.

[34]. Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Фирсанова Л.А. Электрометаллургия алюминия. – М.: Metallurgizdat, 1953, 720 с.

[35]. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. – М.: Metallurgizdat, 1954, 404 с.

[36]. Беляев А.И. Электролит алюминиевых ванн. – М.: Metallurgizdat, 1961, 200 с.

[37]. Береговский В.И., Кистяковский Б.Б. Металлургия меди и никеля. – М.: Metallurgy, 1972, 456 с.

[38]. Бессер А.Д., Пащенко Г.Г., Калнин Е.И., Ермаков А.Б., Пахомов Л.Е. Разработка и внедрение электротермической плавки аккумуляторного лома

без использования соды, обеспечивающей экологические требования. – Цветные металлы, 1996, № 4, с. 53–55.

[39]. Биллитер Дж. Технический электролиз хлористых солей щелочных металлов. – М.: Химтехиздат, 1930, 106 с.

[40]. Биллитер Дж. Электролиз расплавленных сред. – М.-Л.: ОНТИ Металлургиздат, 1933, 170 с.

[41]. Богданди Л., Энгель Г.-Ю. Восстановление железных руд. – М.: Металлургия, 1971, 520 с.

[42]. Бровин Н.А., Шатов Ю.И., Воробьев В.И. Производство ферросиликохрома бесшлаковым способом. – Технологическая инструкция СЗФ, Серов, 1992, 53 с.

[43]. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971, 488 с.

[44]. Буланов В.Я., Ваулин Л.В. Использование замасленной окалины. – Metallurg, 2002, № 1, с. 34–36.

[45]. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Юсфин Ю.С. Металлургия чугуна. – М.: Металлургия, 1978, 480 с.

[46]. Веригин В.Н. Термическое получение силуминов и установление общей методики изготовления сплавов термическим путем. – Труды НИИСа алюминий, 1933, № 4, с. 39–54.

[47]. Веригин В.Н. Электротермическое получение силикоалюминия из каолинов. – Труды ВАМИ, 1939, № 19, с. 3–13.

[48]. Веригин В.Н., Андрианов Н.А. Исследования по получению богатых алюминием сплавов рудным процессом в крупно-лабораторной дуговой печи. – Труды ВАМИ, 1939, №19, с. 18–31.

[49]. Веригин В.Н., Андрианов Н.А. Опыт получения электротермическим путем богатых алюминием сплавов Al–Si в производственных условиях и печах. – Труды ВАМИ, 1939, № 19, с. 81–86.

[50]. Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. Электрометаллургия алюминия и магния. – М.: Металлургия, 1987, 320 с.

[51]. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1970, 528 с.

[52]. Власов В.Г., Козлов В.А. Взаимодействие трехокси урана с твердым углеродом. – ЖПХ, 1960, т. 33, № 4, с. 760.

[53]. Воинов С.Г., Шалимов А.Г., Косой Л.Ф., Калинин Е.С. Рафинирование стали синтетическими шлаками. – М.: Металлургия, 1970, 464 с.

[54]. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1968, 344с.

[55]. Воробьев В.А. Строительные материалы. – М.: Высшая школа, 1973, 376 с.

[56]. Воронов Ю.И., Холодный В.А. Выплавка низкоуглеродистого феррохрома. – Технологическая инструкция ЧЭМК, Челябинск, 1992, 30 с.

[57]. Воскобойников В.Г., Еднерал Ф.П., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1973, 463 с.

[58]. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1998, 768 с.

[59]. Вязельщиков В.П., Парицкий З.Н. Справочник по обработке золото-содержащих руд и россыпей. – М.: Металлургиздат, 1963, 650 с.

[60]. Газогенераторы. Техническая энциклопедия, т. 5 (Ред. Л.К. Мартенс). – М.: ОНТИ НКТП, 1937, с. 22–57.

[61]. Газогенераторы "ИМПЕТ", техническая документация, 2006, 10 с.

[62]. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988, 784 с.

[63]. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: СП Интермет-инжиниринг, 1999, 764 с.

[64]. Гельд П.В., Есин О.А. О диссоциации окислов в процессе их восстановления. – Известия АН СССР (отделение технических наук), 1946, № 6, с. 899–912.

[65]. Гельд П.В., Власов В.Г., Серебренников Н.Н. О взаимодействии окислов и их соединений с твердым углеродом. – ЖПХ, 1952, т. 25, № 2, с. 121–133.

[66]. Генин Л.С. Производство хлора. – М.-Л.: Оборонгиз, 1938, 432 с.

[67]. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Выпуск 3. – ОНТИ НКТП, 1933, 342 с.

[68]. Гинзбург Д.Б. Газогенераторные установки. Ч.1. ОНТИ НКТП, Москва, 1936.

[69]. Гинзбург Д.Б., Дейнека В.К., Нохратян К.А. Печи и сушила в силикатной промышленности. – М.-Л.: ГОНТИ, 1940, 528 с.

[70]. Гинстлинг А.М. К физической характеристике кристаллических мелкозернистых масс в связи с реакциями в их смесях. – ЖПХ, 1951, т. 24, № 6, с. 566.

[71]. Глебов А.Г., Мошкович Е.И. Электрошлаковый переплав. – М.: Металлургия, 1985, 344 с.

[72]. Глинков М.А. (Ред.) Металлургические печи. – М.: Металлургиздат, 1951, 976 с.

[73]. Глинков М.А. Основы общей теории печей. – М.: ОНТИ, 1962, 576 с.

[74]. Головина Е.С. (Ред.) Реакции углерода с газами. – М.: ИЛ, 1963, 360 с.

[75]. Голубков П.В., Мирошникова М.Н. Производство силикоалюминия. – Легкие металлы, 1937, № 5–6, с. 6–9.

[76]. Гольдштейн Н.Л. Краткий курс теории металлургических процессов. – Свердловск.: Металлургиздат, 1961, 334с.

[77]. Гольдштейн Н.Л. Водород в доменном процессе. – М.: Металлургия, 1971, 208 с.

[78]. Готлиб А.Д. Доменный процесс. – М.: Металлургия, 1966, 504 с.

[79]. Гофман П.И. Физико-химические основы металлургии. – М.: Металлургиздат, 1948, 280 с.

[80]. Грейвер Н.С., Клушин Д.Н., Стригин И.А., Троицкий А.В. (Ред.) Основы металлургии. Том 1. Общие вопросы металлургии. – М.: Металлургиздат, 1961, 662 с.

[81]. Григорьев С.М., Акименко В.Б., Попов А.Н., Острик П.Н., Игнатов Л.Н., Бабенко В.И. Получение молибденового металлизированного концентрата из брикетированной шихты и его использование при выплавке стали. – Сталь, 1983, № 8, с. 79–81.

[82]. Григорьев С.М., Острик П.Н., Игнатов Л.Н., Лазебнов П.П., Пивень А.Н. Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов. – Сталь, 1987, № 10, с. 87–90.

[83]. Григорьев С.М., Острик П.Н., Бабенко В.И., Яценко А.С., Гасик М.М. Некоторые фазовые превращения при различных способах восстановления оксидных молибденовых концентратов. – Сталь, 1988, № 10, с. 94–97.

[84]. Григорьев С.М. Повышение качества металлизированного молибденового концентрата. – Сталь, 1993, № 3, с. 39–44.

[85]. Гроле Ж. Производство алюминия. Часть 2. – М.: Цветметиздат, 1933, 80 с.

[86]. Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. – М.: Металлургия, 1975, 536 с.

[87]. Давыдов Н.Г., Ситнов В.В. Свойства, производство и применение высокомарганцевой стали. – М.: Машиностроение, 1996, 232 с.

[88]. Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей. – М.: Металлургиздат, 1960, 326 с.

[89]. Дигонский В.В., Мартынов В.Г., Гудков Е.Д., Аварбэ Р.Г. Способ коксования углей с применением газообразных углеводородов. – А.С. СССР № 37637 от 03.04.64.

[90]. Дигонский В.В., Аварбэ Р.Г., Богатенков Ф.Д. Высокотемпературный материал на основе пирографита в сочетании с карбидом кремния. – А.С. СССР № 29386 от 05.06.64.

[91]. Дигонский В.В., Богатенков Ф.Д. Получение и некоторые свойства кристаллоориентированного карбида кремния в сочетании с пирографитом. – Труды ГИПХ, 1966, № 14.

[92]. Дигонский В.В. О роли газофазных реакций в условиях промышленного производства карбида кремния. – Труды ГИПХ, 1966, № 14.

[93]. Дигонский В.В., Корнаков Г.М., Сизых Г.П., Садовский Г.Т. Протокол технического совещания у главного инженера СМЗ по итогам опытных работ по восстановлению окарины термоштыбом от 23.06.82.

[94]. Дигонский В.В., Дигонский С.В. Программа работ по интенсификации углеродвосстановительных металлургических процессов путем растворения восстанавливаемых оксидов в расплаве галогенидов. – Научно-технический кооператив «Металлургия XXI», Ленинград, 23.04.87. 12 с.

[95]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Горбовской В.Е., Дубинин Н.А. Способ получения металлов. – Патент РФ № 2033431 от 02.04.91.

[96]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Горбовской В.Е., Дубинин Н.А., Горбовской С.Е. Способ получения металлов и сплавов. – Патент РФ № 2037543 от 15.07.91.

[97]. Дигонский В.В., Дигонский С.В. Химизм процесса образования кристаллической структуры графита. В кн. Закономерности образования алмаза. – С-Пб.: Недра, 1992, с. 5–31.

[98]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Дигонский А.В., Дубинин Н.А. Химизм процесса образования кристаллической структуры графита. В кн. Металлургия будущего. – Н.: Наука, 1993, с. 92–120.

[99]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Дигонский А.В., Дубинин Н.А. О роли водорода в твердофазных углеродвосстановительных технологических процессах. В кн. Металлургия будущего. – Н.: Наука, 1993, с. 4–36.

[100]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Дигонский А.В., Дубинин Н.А. Комплексное избирательное восстановление твердым углеродистым восстановителем оксидов металлов, растворенных в расплаве галогенидов щелочных и (или) щелочноземельных металлов. В кн. Металлургия будущего. – Н.: Наука, 1993, с. 37–57.

[101]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Дигонский А.В., Дубинин Н.А. Механизм твердофазного спекания порошкообразных веществ и упрочения керамических изделий при обжиге. В кн. Металлургия будущего. – Н.: Наука, 1993, с. 58–91.

[102]. Дигонский В.В., Дигонский А.В. Альтернативные источники энергии – составная часть новой металлургической технологии. Международный симпозиум «Топливо-энергетические ресурсы России и других стран СНГ». – Санкт-Петербург, 1995, 24–26 апреля. Тезисы докладов, с. 97–99.

[103]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Кравцов Е.Д., Горбовской В.Е. Способ получения огнеупорного материала на основе карбида кремния и кремния. – Патент РФ № 2095332 от 09.10.95.

[104]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Кравцов Е.Д. Способ получения изделий из искусственных камней и устройство для его осуществления. – Патент РФ № 2096390 от 09.10.95.

[105]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Кравцов Е.Д. Способ обжига керамических изделий. – Патент РФ № 2096382 от 09.10.95.

[106]. Дигонский С.В., Белоглазов И.Н. Перспективы развития черной металлургии. 1 Международный симпозиум «Проблемы комплексного использования руд». – Санкт-Петербург, 1994, 10–14 мая. Тезисы докладов, с. 170.

[107]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д. Способ переработки золотосодержащих полупродуктов. – Патент РФ № 2095446 от 08.02.96.

[108]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д. Способ получения металлов из их сульфидов. – Патент РФ № 2111271 от 22.10.96.

[109]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Перепелицын А.И., Бублик А.И. и др. Акт проведения опытно-промышленных работ по технологии прямого жидкофазного восстановления железа и получения марганцовистой стали в фасонно-литейном цехе ЗРГО ОАО «Михайловский ГОК». – г. Железногорск, 25.04 97.

[110]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Калюта В.В., Южаков В.П. и др. Акт проведения опытных работ по технологии прямого жидкофазного восстановления никеля из его закиси в цехе заводских лабораторий АО «Комбинат Североникель». – г. Мончегорск, 04.07 97.

[111]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д. Способ извлечения благородных металлов из полупродуктов. – Патент РФ № 2110594 от 21.02.97.

[112]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Устройство для переработки магнитного золотосодержащего скрапа. – Патент РФ № 2115746 от 21.02.97.

[113]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Герасимов И.А., Калюта В.В., Мечев В.В. Способ восстановления металлов из смеси их оксидов. – Патент РФ № 2115747 от 08.09.97.

[114]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Славущий Г.Д., Кузнецов В.Д., Кравцов Е.Д., Мечев В.В. Способ переработки аккумуляторного свинцового лома. – Патент РФ № 2119540 от 19.09.97.

[115]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Восстановление твердым углеродом оксидов металлов, растворенных в расплаве галогенидов щелочных и (или) щелочноземельных металлов. 5 Международный горно-геологический форум «Минерально-сырьевые ресурсы стран СНГ», Симпозиум «Горное оборудование, переработка минерального сырья, новые технологии, экология». – Санкт-Петербург, 1997, 7–10 октября. Тезисы докладов, с. 103.

[116]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В., Тимофеев В.Н. Способ извлечения благородных металлов из полупродуктов и устройство для его осуществления. – Патент РФ № 2119541 от 17.11.97.

[117]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Тен В.В., Тимофеев В.Н., Кравцов Е.Д. Способ получения серебра из его хлорида. – Патент РФ № 2130504 от 16.02.98.

[118]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Славущий Г.Д., Старченко Б.И. и др. Акт проведения опытно-промышленных работ по технологии восстановления твердым углеродом оксидов кремния и алюминия, растворенных в расплаве плавикового шпата в цехе переработки металлолома ОАО «Михайловский ГОК». – г. Железногорск, 25.05.98.

[119]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Воронов Ю.И., Доржиев С.М., Решетов О.И. Акт проведения опытной восстановительной электроплавки сыпучей хромовой руды (фракция –2.5 мм), полученной в техническом отделе ЧЭМК. – г. Челябинск, 11.09.98.

[120]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В. Устройство для восстановления оксидов металлов. – Патент РФ № 2133291 от 15.04.98.

[121]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В. Способ получения жидкого стекла. – Патент РФ № 2148553 от 25.05.98.

[122]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В. Способ получения металлов и сплавов. – Патент РФ № 2130500 от 08.06.98.

[123]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В. Способ переработки алюминиевых шлаков. – Патент РФ № 2148664 от 08.06.98.

[124]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В. Способ получения феррохрома. – Патент РФ № 2148672 от 14.10.98.

[125]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Мильман Б.М., Тен В.В., Тимофеев В.Н. Способ выделения золота из золотосеребряного сплава. – Патент РФ № 2148667 от 14.10.98.

[126]. Дигонский С.В. Новые способы получения металлов из их окисленных соединений. – С-Пб, Наука, 1998, 110 с.

[127]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Камалитдинов Р.У., Марков С.Н. Акт внедрения технологии накопительной плавки золота по патенту РФ № 2119541 и технологии восстановительной плавки хлорида серебра по патенту РФ № 2130504 в ЗАО НПФ «Башкирская золотодобывающая компания». – г. Учалы, 23.08.99.

[128]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В. Способ получения «силикат-глыбы». – Патент РФ № 2156222 от 04.03.99.

[129]. Дигонский С.В., Гусев А.А., Сергеев Л.Н., Волошин Б.Г. Программа работ и технологические указания по ведению восстановительных плавов марганцевого и хромового концентратов на печи РКЗ–2ФС–Н1 в цехе ЭШП ОАО «Ижорские заводы». – Санкт-Петербург, 22.04.99.

[130]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Гусев А.А., Сергеев Л.Н. и др. Акт проведения опытно-промышленной восстановительной электроплавки марганцевого концентрата на печи РКЗ–2ФС–Н1 в цехе ЭШП ОАО «Ижорские заводы». – Санкт-Петербург, 23.05.99.

[131]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Гусев А.А., Сергеев Л.Н. и др. Акт проведения опытно-промышленной восстановительной электроплавки хромовой руды на печи РКЗ–2ФС–Н1 в цехе ЭШП ОАО «Ижорские заводы». – Санкт-Петербург, 23.05.99.

[132]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Тен В.В. Способ получения ферромарганца. – Патент РФ № 2148102 от 28.05.99.

[133]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ извлечения благородных металлов из цинковых осадков. – Патент РФ № 2156821 от 04.10.99.

[134]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ получения кремния из его оксида. – Патент РФ № 2165989 от 14.06.00.

[135]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ получения алюминия из его оксида. – Патент РФ № 2163268 от 14.06.00.

[136]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ получения низкоуглеродистых металлов и сплавов. – Патент РФ № 2164543 от 14.06.00.

[137]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ извлечения благородных металлов из серебросодержащих концентратов и устройство для его осуществления. – Патент РФ № 2174155 от 15.09.00.

[138]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ окислительного обжига сульфидов и устройство для его осуществления. – Патент РФ № 2174152 от 15.09.00.

[139]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ комбинированного сжигания углеводородного топлива. – Патент РФ № 2184905 от 15.09.00.

[140]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Акт проведения восстановительной электроплавки оксида хрома из его раствора в расплаве плавикового шпата с целью получения низкоуглеродистого феррохрома в лаборатории пирометаллургии ОАО МНПО «Полиметалл». – Санкт-Петербург, 15.02.00.

[141]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Акт проведения восстановительной электроплавки оксидов алюминия и кремния из их раствора в расплаве криолита с целью получения силикоалюминия в лаборатории пирометаллургии ОАО МНПО «Полиметалл». – Санкт-Петербург, 15.02.00.

[142]. Дигонский С.В. Технологическая карта проведения восстановительной электроплавки прокатной окалины на печи ДС–6Н1 с ванной, футерованной угольными блоками, в литейном цехе ОАО «Трансмаш». – г. Тихвин, 25.04.00

[143]. Дигонский С.В. Технологическая карта проведения восстановительной электроплавки хромовой руды на печи ДС–6Н1 с ванной, футерованной угольными блоками, в литейном цехе ОАО «Трансмаш». – г. Тихвин, 18.08.00.

[144]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Новые возможности восстановительной электроплавки. – Технология металлов, 2001, № 5, с. 2–6.

[145]. Дигонский С.В., Воробьев-Десятовский Н.В. Пирометаллургическая переработка цинковых осадков месторождения «Лунное». Технологический регламент ОАО МНПО «Полиметалл». – Санкт-Петербург, 2002, 54 с.

[146]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Разработка опытно-промышленной гарниссажной руднотермической печи. Технологический регламент ОАО МНПО «Полиметалл». – Санкт-Петербург, 2002, 12 с.

[147]. Дигонский С.В. Интенсификация твердофазных углеродовосстановительных технологических процессов. – Технология металлов, 2002, № 5, с. 42–44.

[148]. Дигонский С.В. Огнеупорный конструкционный материал на основе карбида кремния и кремния. – Технология металлов, 2002, № 12, с. 17–18.

[149]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Термодинамика углетермического восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве фторидов. – Технология металлов, 2003, № 3, с. 2–6.

[150]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Восстановление оксидов марганца и хрома из расплава плавикового шпата. – Технология металлов, 2003, № 6, с. 2–3.

[151]. Дигонский С.В. Интенсификация сжигания углеводородных топлив. – Технология металлов, 2003, № 7, с. 7–8.

[152]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Горбунов О.А. Технология и оборудование для извлечения золота из магнитного скрапа шаровых мельниц. Труды четвертой Международной конференции «Благородные и редкие металлы – 2003». – Донецк, 2003, 22–26 сентября, с. 210–212.

[153]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Горбунов О.А. Технология и оборудование для плавки бедных полупродуктов и шлаков. Труды четвертой Международной конференции «Благородные и редкие металлы – 2003». – Донецк, 2003, 22–26 сентября, с. 198–200.

[154]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Федотов К.В., Шептунов А.Л., Рожнов А.В. Договор о намерениях по созданию плавильного отделения ЗИФ ГОКа «Западный». – Бодайбо, 30.06.03.

[155]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Пирометаллургическая переработка гравитационного сульфидного концентрата ГОКа «Западный» ОАО «Лензолото». Технологический регламент к проекту плавильного отделения ЗИФ. – г. Бодайбо, 2003, 86 с.

[156]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кочетков В.С., Тен В.В., Полинкин В.М., Рожнов А.В., Ли С.И., Федотов К.В., Потемкин А.А., Шептунов А.Л., Ишпахтин В.В. Способ окислительного обжига сульфидных концентратов. – Патент РФ № 2240366 от 07.10.03.

[157]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кочетков В.С., Тен В.В., Полинкин В.М., Рожнов А.В., Ли С.И., Федотов К.В., Потемкин А.А., Шептунов А.Л., Ишпахтин В.В. Способ извлечения благородных металлов из гравитационных концентратов. – Патент РФ № 2240367 от 07.10.03.

[158]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кузьмин Б.М., Тен В.В. Способ получения ниобия из его оксида. – Патент РФ № 2241774 от 23.12.03.

[159]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кочетков В.С., Тен В.В., Полинкин В.М., Рожнов А.В., Рудаков В.В. Технология пирометаллургического извлечения золота из продуктов гравитационного обогащения сухоложской руды (ГОК «Западный»). Материалы VI международной конференции «Золотодобывающая промышленность России. Проблемы и перспективы» Москва, 2004, 4–6 февраля, с. 114–125.

[160]. Дигонский С.В. Технологическая карта проведения восстановительной электроплавки марганцевого концентрата на печи РКЗ–2ФС–Н1 с ванной, футерованной угольными блоками. – Санкт-Петербург, 23.02.04

[161]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Тен В.В. Получение низкоуглеродистого феррохрома из концентрата за одну стадию восстановительной электроплавки. – Технология металлов, 2004, № 4, с. 2–5.

[162]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Тен В.В. Газификация негорючих углеродистых материалов – неисчерпаемый источник водорода (синтез-газа). – Драгоценные металлы. Драгоценные камни, 2004, № 6, с. 97–98.

[163]. Дигонский С.В., Тен В.В. Газификация негорючих углеродистых материалов – неисчерпаемый источник водорода (синтез-газа). В кн. Международный симпозиум "Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ". – М.: МИРЭА, 2004, с. 101–103.

[164]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Тен В.В. Пирометаллургическое извлечение золота из бедных полупродуктов. – Технология металлов, 2004, № 7, с. 4–6.

[165]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кочетков В.С., Тен В.В., Полинкин В.М., Рожнов А.В., Рудаков В.В. Технология пирометаллургического извлечения золота из продуктов гравитационного обогащения суходождской руды (ГОК «Западный»). – Драгоценные металлы. Драгоценные камни, 2004, № 7, с. 25–30.

[166]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кочетков В.С., Тен В.В., Рудаков В.В. Технология пирометаллургического извлечения золота из продуктов гравитационного обогащения суходождской руды (ГОК «Западный»). – Цветные металлы, 2004, № 7, с. 38–41.

[167]. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в процессе коксования углей. – Технология металлов, 2005, № 11, с. 47–51.

[168]. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в процессе коксования углей. – Вестник водородной экономики и экологии, 2005, № 3–4, с. 32–41.

[169]. Дигонский С.В., Тен В.В. Некоторые итоги пирометаллургического извлечения золота из продуктов обогащения суходождской руды. – Разведка и охрана недр, 2005, № 10, с. 115–117.

[170]. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в полиморфизме твердых веществ. В кн. Неизвестный водород. – С-Пб.: Наука, 2006, с. 8–73.

[171]. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в твердофазных углерод-восстановительных процессах. В кн. Неизвестный водород. – С-Пб.: Наука, 2006, с. 74–133.

[172]. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в спекании порошков, коксовании углей и упрочении керамики при обжиге. В кн. Неизвестный водород. – С-Пб.: Наука, 2006, с. 134–191.

[173]. Дигонский С.В., Тен В.В. Некоторые вопросы водородной энергетики. В кн. Неизвестный водород. – С-Пб.: Наука, 2006, с. 257–271.

[174]. Дигонский С.В. Некоторые закономерности электрометаллургии алюминия. – Технология металлов, 2007, № 7, с. 2–8.

[175]. Диомидовский Д.А. Печи цветной металлургии. – М.: Металлургиздат, 1956, 460 с.

[176]. Диомидовский Д.А., Шалыгин Л.М., Гальнбек А.А., Южанинов И.А. Расчеты пиропроцессов и печей цветной металлургии. – М.: Металлургиздат, 1963, 460 с.

[177]. Дольх П. Водяной газ (химия водяного газа и техника его получения). – М.: ГОНТИ, 1938, 240 с.

[178]. Дубинин Н.А. Разработка усовершенствованной технологии извлечения свободного золота на Саралинской фабрике комбината «Енисейзолото». – Отчет о НИР Иргиредмет, Иркутск, 1973, 54 с.

[179]. Дубинин Н.А. Разработка усовершенствованной технологии извлечения свободного золота из руд Советского месторождения. – Отчет о НИР Иргиредмет, Иркутск, 1974, 45 с.

[180]. Дубинин Н.А. Разработка усовершенствованной технологии извлечения свободного золота при переработке руды рудника «Веселого». – Отчет о НИР Иргиредмет, Иркутск, 1974, 50 с.

[181]. Дубинин Н.А., Дементьев В.Е. Полупромышленные испытания технологии переработки золотосодержащей руды месторождения «Многовершинное». – Отчет о НИР Иргиредмет, Иркутск, 1974, 154 с.

[182]. Дубинин Н.А. Разработка усовершенствованной технологии извлечения свободного золота из руд Нежданинского месторождения. – Отчет о НИР Иргиредмет, Иркутск, 1975, 48 с.

[183]. Дубинин Н.А., Малков В.Ф., Антоненко С.А., Сухарев В.Н. Устройство для электротермической плавки благородных металлов. – А.С. СССР № 1492729 от 20.01.87.

[184]. Дубинин Н.А. Способ переработки магнитного золотосодержащего скрапа. – А.С. СССР № 1466060 от 10.04.87.

[185]. Дубинин Н.А., Баликов С.В., Манохин А.П. Способ извлечения благородных металлов из гравитационных концентратов. – А.С. СССР № 1649815 от 11.10.89.

[186]. Дубинин Н.А. Предварительные рекомендации по безамальгамационной технологии доводки золотосодержащих шлиховых продуктов. – Иргиредмет, Иркутск, 1991.

[187]. Дубинин Н.А., Соломахин А.В., Кустова Л.А., Анпилов А.Д., Пашков А.А., Кизимов Ф.П., Сытенков В.Н. Протокол технического совещания о переработке магнитной фракции ГМЗ-2 Центрального рудоуправления Навоийского ГМК. – Зарафшан, 05.07.02.

[188]. Дубинин Н.А., Горбунов О.А., Пологрудов Н.К., Головкин В.В. Технологическая схема переработки концентратов ЗИФ ГОКа «Западный» на концентраторах ЦКП–500. – Бодайбо, июнь 2004 г.

[189]. Дудеров Г.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. – М.: Стройиздат, 1953, 384 с.

[190]. Дудеров И.Г., Матвеев Г.М., Суханова В.Б. Общая технология силикатов. – М.: Стройиздат, 1987, 560 с.

[191]. Думлер Я.Г., Елизаров П.Г., Машовец В.П., Попков М.И., Трунев И.М., Шварцберг М.Б. Электролитическое получение алюминия. – ОНТИ НКТП, 1936, 216 с.

[192]. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. – М.: Металлургиздат, 1956, 362 с.

[193]. Еднерал Ф.П. Электрометаллургия. – М.: Metallurgizdat, 1950, 552 с.

[194]. Еднерал Ф.П. Электрометаллургия стали и ферросплавов. – М.: Metallurgizdat, 1955, 510 с.

[195]. Еднерал Ф.П., Филиппов А.Ф. Расчеты по электрометаллургии стали и ферросплавов. – М.: Metallurgizdat, 1962, 232 с.

[196]. Еднерал Ф.П. Электрометаллургия стали и ферросплавов. – М.: Metallurgizdat, 1963, 640 с.

[197]. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Левин Б.Е. Производство ферросплавов. – М.: Metallurgizdat, 1951, 496 с.

[198]. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. – М.: Metallurgizdat, 1976, 360 с.

[199]. Емлин Б.И., Гасик М.И. Справочник по электротермическим процессам. – М.: Metallurgizdat, 1978, 288 с.

[200]. Ермаков А.В., Сивков М.Н., Тимофеев Н.И., Кожурков В.Н., Никитин В.П., Кузьменко Г.Ф., Жижин С.М., Дмитриев В.А. Способ переработки цинковых осадков, содержащих благородные металлы. – Патент РФ № 2100458 от 13.05.96.

[201]. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть I. – Свердловск.: Metallurgizdat, 1962, 672 с.

[202]. Жевтунов П.П. Технология литейного производства. Литейные сплавы. – М.: Mashgiz, 1957, 432 с.

[203]. Зарецкая Г.М., Сохор М.И., Филоненко Н.Е. Исследование кристаллизации карбида кремния в промышленных печах сопротивления. – Тр. ВНИИАШ, 1965, № 1, с. 5.

[204]. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Шляпников В.А. Технология электрохимических производств. – М.: Высшая школа, 1970, 424 с.

[205]. Звиададзе Г.Н., Лайнер Ю.А., Трусова В.Г. и др. Водородное восстановление сульфидов металлов и содержащего их сырья. В кн. Новые высокотемпературные процессы в цветной металлургии. – М.: Наука, 1981, с. 135–150.

[206]. Зеленов В.И. Методика исследования золото- и серебро-содержащих руд. – М.: Недра, 1989, 304 с.

[207]. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Metallurgizdat, 1991, 432 с.

[208]. Изгарышев Н.А., Горбачев С.В. Курс теоретической электрохимии. – М.: Госхимиздат, 1951, 503 с.

[209]. Ильменков Н., Михельсон Г., Пуриц М. Алюминиевая промышленность. Пути развития в СССР. – М.-Л.: Госэкономиздат, 1932, 180 с.

[210]. Казанцев Г.Ф., Барбин Н.М., Калашников В.А. Способ переработки лома алюминиевых сплавов. – Патент РФ № 2089630 от 30.04.93.

[211]. Каменцев М.В. Искусственные абразивные материалы. – М.: Машгиз, 1950, 176 с.

[212]. Капустинский А.Ф. Физическая химия металлургических процессов. – М.-Л.: Госметаллургиздат, 1933, 224 с.

[213]. Кваша Г.И. (Ред.) Справочная книга для металлургов (HUTTE). – Московское акционерное издательское общество, 1927, 1148 с.

[214]. Кисляков И.П. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургиздат, 1957, 232 с.

[215]. Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий, тантал (металлургия чистых металлов и их сплавов). – М.: Металлургия, 1968, 312 с.

[216]. Климович А.И. Исследования в области восстановления фосфатов кальция газообразными восстановителями. Автореф. дисс. докт. химич. наук. – Харьков, 1973.

[217]. Ключев М.Н., Каблуковский А.Ф. Металлургия электрошлакового переплава. – М.: Металлургия, 1969, 256 с.

[218]. Князев В.Ф., Гиммельфарб А.И., Неменов А.М. Бескоксовая металлургия железа. – М.: Металлургия, 1972, 272 с.

[219]. Когда родился алюминий? – Социалистическая индустрия, 18 февраля 1988 г.

[220]. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Металлургиздат, 1955, 164 с.

[221]. Комар А.Г. Строительные материалы и изделия. – М.: Высшая школа, 1971, 560 с.

[222]. Копельман М.И. Получение лигатур Al–Mn в электролизной ванне. – Труды НИИСалюминий, 1934, № 7, с. 71–79.

[223]. Котляр Ю.А., Меретуков М.А. Металлургия благородных металлов. – М.: АСМИ, 2002, 466 с.

[224]. Кочетков В.С., Полинкин В.М., Рожнов А.В., Меледин И.В. Этапы развития золотодобывающего предприятия ЗАО «Надеждинское». – Минеральные ресурсы России, сентябрь 2003 г, с. 34–37.

[225]. Крамаров А.Д. Электрометаллургия ферросплавов. – М.-Л.: ОНТИ НКТП, 1936, 312 с.

[226]. Крамаров А.Д. Физико-химические процессы производства стали. – М.: Металлургиздат, 1954, 200 с.

[227]. Краткая химическая энциклопедия. – ГНИ Советская энциклопедия, М., 1961, т. 1, 1262 с.

[228]. Краткий политехнический словарь. – М.: Техтеоретгиз, 1955, 1136 с.

[229]. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. – М.: Metallurgizdat, 1961, 280 с.

[230]. Крестовников А.Н., Владимиров Л.П., Гуляницкий Б.С., Фишер А.Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. – М.: Metallurgizdat, 1963, 416 с.

[231]. Кривандин В.А., Марков Б.Л. Металлургические печи. – М.: Metallurgiya, 1967, 672 с.

[232]. Крюков В.В., Прозоров В.С. Способ переработки алюминиевых отходов. – Патент РФ № 2083699 от 09.12.96.

[233]. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. – М.: Metallurgiya, 1982, 392 с.

[234]. Кудрявцев В.С., Пчелкин С.А. Использование некоксующихся углей в черной металлургии. – М.: Metallurgiya, 1981, 168 с.

[235]. Кузнецов С.И., Эпштейн А.М. Электролитическое производство алюминия. – М.: ГОНТИ, 1953, 304 с.

[236]. Кузьменко М. Сезам, откройся! «Дигор» предлагает технологии, устремленные в XXI век. – Восточно-Сибирская правда от 18.02.92.

[237]. Курье Л.М., Хамистер В.С., Макферсон Х.Г. Производство и свойства графита для реакторов. – М.: Metallurgizdat, 1958. (Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 8–20 августа 1955 г., т. VIII).

[238]. Кусков Ю.М. Электрошлаковый переплав отходов различных производств с использованием нерасходуемого водоохлаждаемого электрода. – Электromеталлургия, 2001, № 2, с. 24–28.

[239]. Кустов Б.И., Коляндра А.Я. Коксовый газ. – Харьков, Москва: Metallurgizdat, 1947, 234 с.

[240]. Лаптев Д.М. Термодинамика металлургических растворов. – Челябинск: Metallurgiya, 1992, 352 с.

[241]. Ласкорин Б.М. (Ред.) Гидрометаллургия золота. – М.: Наука, 1980, 196 с.

[242]. Латаш Ю.В., Медовар Б.И. Электрошлаковый переплав. – М.: Metallurgiya, 1970, 240 с.

[243]. Лебедев Б.Г. Введение в металлургию чугуна и стали. – М.: Metallurgizdat, 1951, 344 с.

[244]. Леблан М. Руководство по электрохимии. – М.-Л.: ГОНТИ, 1931, 328 с.

[245]. Леви Л.И., Мариенбах Л.М. Основы теории металлургических процессов и технология плавки литейных сплавов. – М.: Машиностроение, 1970, 496 с.

[246]. Лейкин В.Е., Сахарук П.А. Электromеталлургия стали и ферросплавов. – М.: Metallurgizdat, 1953, 640 с.

[247]. Линчевский В.П. Металлургические печи. – М.-Л.: ОНТИ НКТП, 1936, 644 с.

[248]. Лисовский Д.И. Получение алюминиевого сплава в лабораторной доменной печи. – Легкие металлы, 1936, № 6, с. 53–63.

[249]. Литейный сплав из золы. – Изобретатель-рационализатор, 1999, № 5, с. 8–10.

[250]. Логинова И.В., Лукинских А.В., Демидов-Полякман Ф.Д., Бисеров А.Г., Койнов П.А., Моисеев Ю.В. Способ производства силумина. – Патент РФ № 2065510 от 26.08.93.

[251]. Ломако П.Ф. Инструкция о порядке разработки, согласования и утверждения технологических регламентов и использования их при проектировании предприятий цветной металлургии. – М.: Минцветмет, 05 мая 1985 г.

[252]. Ломоносов М.В. О слоях земных и другие работы по геологии. – М.-Л.: Госгеолиздат, 1949, 212 с.

[253]. Лопухов Г.А. Производство низкоуглеродистых феррохрома и ферромарганца. – Электromеталлургия, 2000, № 6, с. 47–48.

[254]. Лоскутов Ф.М. Металлургия свинца. – М.: Металлургия, 1965, 528 с.

[255]. Лукьянов В.М. Общий курс электротермии. – М.: Издательство МХТИ, 1940, 222 с.

[256]. Лэндис В.С. Производство магния электротермическим путем. – Легкие металлы, 1938, № 2, с. 30–31.

[257]. Любан А.П. Анализ явлений доменного процесса. – М.: Металлургиздат, 1962, 532 с.

[258]. Люборец И.И., Ткач Г.Д. Производство электроплавленных флюсов. Технологическая инструкция НЗФ. – Никополь, 1982, 58 с.

[259]. Максименко М.С. Основы электротермии. – Л.: ОНТИ Химтеорет, 1937, 136 с.

[260]. Малеванный И.Н. Письмо Центра государственного санэпиднадзора в Ленинградской области № 2–35/600 от 30.11.00.

[261]. Манохин А.П. Разработка технологии извлечения золота из продуктов доводки гравитационных концентратов Коммунаровской ЗИФ. – Отчет о НИР Иргиредмет, Иркутск, 1977, 55 с.

[262]. Манцевич Н.М., Бессер А.Д., Гнатовский Е.С., Пашенко Г.Г. Опыт переработки вторичного свинецсодержащего сырья на заводе «Рязцветмет». – Цветные металлы, 1995, № 11, с. 21–25.

[263]. Мариенбах Л.М. Теория и конструкция заводских печей. – М.-Л.: ГОНТИ, 1940, 508 с.

[264]. Марковский Л.Я., Оршанский Д.Л., Прянишников В.П. Химическая электротермия. – М.-Л.: Госхимиздат, 1952, 408 с.

[265]. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургия, 1987, 432с.

[266]. Машовец В.П. Электromеталлургия алюминия. Часть 1. – М.-Л.: ОНТИ НКТП, 1938, 346 с.

[267]. Машовец В.П., Форсблом Г.В. Электролитическое производство алюминия. – М.: ГОНТИ, 1951, 220 с.

[268]. Меерсон Г.А., Зеликман А.Н., Metallургия редких металлов. – М.: Metallургиздат, 1955, 608 с.

[269]. Меретуков М.А., Орлов А.М. Metallургия благородных металлов (зарубежный опыт). – М.: Metallургия, 1991, 416 с.

[270]. Мечев В.В. К вопросу получения горючих газов для metallургии, химии, теплоэнергетики. – Металлы, 1994, № 3, с. 3–13.

[271]. Михайленко А.Я. Топливо и metallургические печи. – М.: Metallургиздат, 1949, 404 с.

[272]. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий. – М.: Стройиздат, 1984, 334 с.

[273]. Морозова О.Н. Химия редких элементов. М.: ГОНТИ, 1938, 200 с.

[274]. Москвитин В.И., Махов С.В. О возможности получения алюминиево-скандиевой лигатуры в алюминиевом электролизере. – Цветные металлы, 1998, № 7, с. 43–46.

[275]. Мурач Н.Н., Севрюков Н.Н., Полькин С.И., Быков Ю.А. Metallургия олова. – М.: Metallургиздат, 1964, 352 с.

[276]. Намари И, Ишино Т. Непосредственное получение алюмо-магневых сплавов электролитическим путем. – Легкие металлы, 1936, № 2, с. 48–52.

[277]. Нехорошев А.В., Цителаури Г.И., Хлебионек Е. Жадамбаа Ц. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. – М.: Стройиздат, 1991, 482 с.

[278]. Ойкс Г.Н., Иоффе Х.М. Производство стали. – М.: Metallургия, 1975, 480 с.

[279]. Огороков Н.В. Электроплавильные печи черной metallургии. – М.: Metallургиздат, 1950, 564 с.

[280]. Оршанский Д.Л. (Ред.) Электротермия (электрические методы получения высоких температур и их использование в технике). – М.-Л.: ГОНТИ, 1939, 568 с.

[281]. Павлов В.П., Иванова В.Е. Получение магния электролизом окисла его в растворе фтористых солей. – Легкие металлы, 1935, № 3, с. 21–30.

[282]. Палий Г.М. Неоконченное дело В.П. Ремина. – Химия и жизнь, 1991, № 1, с. 37–39.

[283]. Пантелеев В.П. Сухая перегонка дерева. – М.: Изд-во ВСНХ, 1920, 314 с.

[284]. Патент Канады № 1150061 по заявке № 353084 от 30.05.80, опубл. 19.07.83, МКИ С 22 В 11/02.

[285]. Патент РФ № 2032619 по заявке № 4831290 от 24.10.90.

[286]. Патент РФ № 2053970 по заявке № 92014433 от 23.12.92.

[287]. Патон Б.Е., Медовар Б.И. (Ред.) Электрошлаковые печи. – Киев.: Наукова думка, 1976, 414 с.

[288]. Патрушев Д.А., Микулинский А.С. К вопросу о механизме процесса восстановления фосфатов. – ЖПХ, 1960, т. 33, № 4, с. 774.

[289]. Перельман В.И. Краткий справочник химика. – М.: ГОНТИ, 1956, 560 с.

[290]. Плаксин И.Н. Metallургия золота, серебра и платины. Часть II. – М–Л.: Госметаллургиздат, 1939, 464 с.

[291]. Плаксин И.Н. Metallургия золота серебра и платины. М.: Госметаллургиздат, 1958, 498 с.

[292]. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1983, 336 с.

[293]. Полубелова А.С., Крылов В.Н., Карлин В.В., Ефимова И.С. Производство абразивных материалов. – Л.: Машиностроение, 1968, 180 с.

[294]. Получение окиси алюминия из тихвинских бокситов по способу ГИПХа. – Л.: ОНТИ Химтеорет, Труды ГИПХ, 1936, № 28, 274 с.

[295]. Производство безуглеродистых сплавов хрома в плазменно-дуговой печи с обратной полярностью. – Электрометаллургия, 2002, № 11, с. 45–46.

[296]. Пушин Н., Дишлер Э, Максименко М. О получении алюминия из русских минералов. – Санкт-Петербург, Известия Электротехнического Института, 1914, выпуск 10, 21 с.

[297]. Равич Б.М., Окладников В.П., Лыгач В.Н., Менковский М.А. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988, 288 с.

[298]. Робитт А. Дж. Е. Практика электроплавки. – М.: Metallургиздат, 1960, 400 с.

[299]. Рожнов А.В., Тен В.В. Договор на выполнение научно-технических работ по созданию участка пирометаллургической переработки гравиоконцентрата ЗИФ ГОКа «Западный». – Иркутск, 29.07.03.

[300]. Рожнов А.В., Тен В.В. Акт сдачи-приемки Технологической схемы пирометаллургического участка (четвертого этапа календарного плана выполнения работ по Договору от 29.07.03. – Бодайбо – Москва, декабрь 2003 г.

[301]. Роменец В.А. Процесс жидкофазного восстановления железа: разработка и реализация. – Сталь, 1990, № 8, с. 20–27.

[302]. Роменец В.А., Вегман Е.Ф., Сакир Н.Ф. Процесс жидкофазного восстановления. – Известия ВУЗов, Черная металлургия, 1993, № 7, с. 9–19.

[303]. Роменец В.А. «Ромелт» – полностью жидкофазный процесс получения металла. – Известия ВУЗов, Черная металлургия, 1999, № 11, с. 13–23.

[304]. Роменец В.А., Усачев А.Б., Баласанов А.В., Лехерзак В.Е. Роль угля в процессе жидкофазного восстановления железа Ромелт. – Metallург, 2001, № 3, с. 26–28.

[305]. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М.: Metallургиздат, 1956, 516 с.

[306]. Рудаков В.В. О прекращении применения ртути (амальгамации) в технологических процессах при обогащении золотосодержащих руд и пес

ков. – Приказ начальника главного управления драгоценных металлов и алмазов при Совете министров СССР № 124 от 28.12.88.

[307]. Румянцев Ю.В. Разработка рациональной технологии извлечения свободного золота из руд Матросовского месторождения. – Отчет о НИР Иргиредмет, Иркутск, 1976, 80 с.

[308]. Руфф О. Химия высоких температур. – Успехи химии, 1936, т. 5, вып. 11, с. 1552.

[309]. Рыбкин С.Г., Карпухин А.И., Дементьев В.Е., Скрипченко В.В., Тертичный А.И., Драенков А.Н., Татаринцев А.Н., Звонцов Б.Ф., Кутилов В.А., Ковалев В.В. Шихта для получения золотосеребряного сплава. – Патент РФ № 2086684 от 06.05.95.

[310]. Рыбкин С.Г., Карпухин А.И. Шихта для получения сплава благородных металлов. – Патент РФ № 2109829 от 16.12.96.

[311]. Свенчанский А.Д. Электрические промышленные печи. Часть I. Электрические печи сопротивления. – М.: Энергия, 1975, 382 с.

[312]. Свенчанский А.Д., Смелянский М.Я. Электрические промышленные печи. Часть II. Дуговые печи. – М.: Энергия, 1970, 222 с.

[313]. Севрюков Н.Н., Кузьмин Б.А., Челищев Е.В. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1976, 568 с.

[314]. Скрамтаев Б.Г., Попов Н.А., Герливанов Н.А., Мудров Г.Г. Строительные материалы. – М.: Стройиздат, 1952, 676 с.

[315]. Смирнов В.И., Цейдлер А.А., Худяков И.Ф., Тихонов А.Н. Металлургия меди, никеля и кобальта. Часть II. – М.: Металлургия, 1966, 406 с.

[316]. Сойфер В.М., Кузнецов Л.Н. Дуговые печи в сталеплавильном цехе. – М.: Металлургия, 1989, 176с.

[317]. Соколов А.Н. Скоростные плавки стали в дуговых электропечах. – М.-Л.: Госмашгиз, 1963, 272 с.

[318]. Соколов Г.А. Производство стали. – М.: Металлургия, 1982, 496 с.

[319]. Соломахин А.В., Романцов И.А., Шахматов В.В., Вольберг И.И. Акт проведения опытно-промышленной плавки марганцевого концентрата с получением высокоуглеродистого ферромарганца на печи РКЗ–4,5ИФ–1 в шлакоплавильном цехе ОАО «ЧТПЗ». – г. Челябинск, 01.06.04.

[320]. Сонгина О.А. Редкие металлы. – М.: Металлургиздат, 1955, 384 с.

[321]. Стрелец Х.Л., Тайц А.Ю., Гуляницкий Б.С. Металлургия магния. – М.: Металлургиздат, 1950, 492 с.

[322]. Стригин И.А., Басов А.И., Ельцев В.П., Троицкий А.В. (Ред.) Основы металлургии. Том 7. Технологическое оборудование предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1975, 1008 с.

[323]. Строганов А.И., Рысс М.А. Производство стали и ферросплавов. – М.: Металлургия, 1974, 400 с.

[324]. Татарийский В., Рабинович Ф. Алюминий и его производство. – М.-Л.: ГОНТИ, 1932, 128 с.

[325]. Теория и практика рудной электротермии. Сборник работ лаборатории электротермии УНИХИМа. – М.-С.: ГОНТИ, 1948, 96 с.

[326]. Теребези Л. Электрометаллургия алюминия. – Легкие металлы, 1936, № 1, с. 50–56.

[327]. Техническая энциклопедия (Ред. Л.К. Мартенс) Том 2. М.: – ОНТИ НКТП, 1937, 1223 с.

[328]. Тулин Н.А., Майер К. (Ред.) Развитие бескоксовой металлургии. – М.: Металлургия, 1987, 328 с.

[329]. Уразов Г.Г., Черноморский М.Л. Металлургия никеля. – М.-Л.: ГОНТИ, 1931, 228 с.

[330]. Усачев А.Б., Роменец В.А., Баласанов А.В., Лехерзак В.Е., Малютин А.Н. Управление процессом жидкофазного восстановления железа Ромелт. – Черные металлы, 2000, № 8, с. 10–14.

[331]. Усачев А.Б., Лехерзак В.Е., Баласанов А.В. Восстановление железа в процессе Ромелт. – Черные металлы, 2000, № 12, с. 14–21.

[332]. Усачев А.Б., Роменец В.А., Лехерзак В.Е., Баласанов А.В. Современные процессы бескоксового производства чугуна. – Металлург, 2002, № 4, с. 40–47.

[333]. Фазлуллин М.И. (ред.) Кучное выщелачивание благородных металлов. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2001, 648 с.

[334]. Федосеев С.Д., Чернышев А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. – М.: Гостоптехиздат, 1960, 326 с.

[335]. Федотов К.В. Потемкин А.А. Комплекс переработки золотосодержащих руд. – Патент РФ № 2123891 от 21.02.97.

[336]. Федотов П.Н. Улавливание и переработка жидких и газообразных продуктов полукоксования (с расчетами аппаратуры). – Харьков, Киев: ОНТИ НКТП, 1936, 268 с.

[337]. Федотьев П.П. Теория электролиза криолито-глиноземных сплавов. – Легкие металлы, 1932, № 4, с. 15–16.

[338]. Федотьев П.П. Ильинский В.П. Экспериментальное исследование по электрометаллургии алюминия. В кн. Сборник исследовательских работ. – Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936, с. 172–203.

[339]. Федотьев Н.П., Алабышев А.Ф., Григор В.А. Руководство к лабораторным работам по прикладной электрохимии. – М.-Л.: Госхимиздат, 1948, 216 с.

[340]. Филиппов А.А., Герасимова Л.К. Способ извлечения золота из золотосодержащего цинкового осадка. – Патент РФ № 2094507 от 12.03.96.

[341]. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967, 280 с.

[342]. Филянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких элементов. – М.: Металлургиздат, 1953, 414 с.

[343]. Фокин Л.Ф. Синтез аммиака и органических продуктов из коксового и водяного газов. – Л.: Госхимиздат, 1932, 680 с.

[344]. Фомин Н.И., Затуловский Л.М. Электрические печи и установки индукционного нагрева. – М.: Metallurgiya, 1979, 248 с.

[345]. Фридман А.Г., Васильев Я.М., Шумский В.Г., Венецкий С.И. Производство стали в электропечах. – М.: Metallurgiya, 1971, 344 с.

[346]. Хазанов Е.И. О растворимости окислов в криолите. – Легкие металлы, 1936, № 12, с. 27–35.

[347]. Харитоненков Н.С. Производство алюминия во Франции. – Труды НИИСалюминий, 1934, № 8, 107 с.

[348]. Харитоненков Н.С. Производство магния. – ОНТИ НКТП, 1936, 160 с.

[349]. Харланов О. Газогенераторная печь А. Ламбера. – Правда, 1989, 25 августа.

[350]. Хитрик С.И., Емлин Б.Е., Ем А.П., Гасик М.И., Рабинович А.В. Электрометаллургия феррохрома. – М.: Metallurgiya, 1968, 148 с.

[351]. Хомасуридзе Ш.Н., Муджири Т.Г., Джулухидзе А.Г., Хецуриани О.Д., Габриадзе Н.Д. Исследование технологического процесса выплавки среднеуглеродистого ферромарганца с использованием жидкого шлака. В кн. Переработка железных и марганцевых руд Закавказья. – Тб.: Издательство «Мецниереба», 1986, с. 44–49.

[352]. Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. Metallurgiya меди, никеля и кобальта. Часть 2 – М.: Metallurgiya, 1977, 264 с.

[353]. Цеерледер А. Пятьдесят лет электролиза алюминия. – Легкие металлы, 1936, № 8–9, с. 56–60.

[354]. Цейдлер А.А. Metallurgiya меди и никеля. – М.: Metallurgizdat, 1958, 392 с.

[355]. Цейдлер А.А. (Ред.) Metallurgiya меди, никеля и кобальта (сборник трудов международной конференции). – М.: Metallurgiya, 1965, 500 с.

[356]. Чалых Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов. – М.: Metallurgizdat, 1963, 304 с.

[357]. Челищев Е.В., Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Рыжонков Д.И. Общая metallurgiya. – М.: Metallurgiya, 1971, 480 с.

[358]. Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г., Лыкасов А.А., Сенин А.В., Толканов О.А. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд. – Челябинск: Издательство ЮУрГУ, 2004, 346 с.

[359]. Чернов А.В. (Ред.) Справочник строителя промышленных печей. – М.: ГОНТИ, 1952, 664 с.

[360]. Шалыгин Л.М. Конвертерный передел в цветной metallurgии. – М.: Metallurgiya, 1965, 160 с.

[361]. Шейкин А.Е. Строительные материалы. – М.: Стройиздат, 1978, 432 с.

[362]. Шефер Г. Химические транспортные реакции. (Транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение). – М.: Мир, 1964, 190 с.

[363]. Шишаков Н.В. Вопросы производства технологического газа. В кн. Химическая переработка топлива. (Тр. II Всесоюзного совещания по искусственному жидкому топливу и технологическим газам). – М.: Изд. АН СССР, 1957, с. 291–308.

[364]. Шульте Ю.А. Неметаллические включения в электростали. – М.: Metallurgia, 1964, 208 с.

[365]. Эдвардс Д., Фрэри Ф., Джеффрис З. Алюминий и его производство. Том 2. – ОНТИ Metallurgizdat, 1934, 180 с.

[366]. Эпштейн А.М. Электролизник алюминиевых заводов. – М.: Metallurgizdat, 1950, 190 с.

[367]. Юсфин Ю.С., Каменов А.Д., Буткарев А.П. Управление окускованием железорудных материалов. – М.: Metallurgia, 1990. 280с.

[368]. Юсфин Ю.С., Гиммельфарб А.А., Пашков Н.Ф. Новые процессы получения металла. – М.: Metallurgia, 1994, 320 с.

[369]. Юсфин Ю.С. Ресурсосберегающие технологии в металлургическом производстве. – Metallurg, 2002, № 4, с. 35–39.

[370]. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977, 264 с.

[371]. Charles W. Sanzenbacher and Ronald Brown. Electrothermal Direct Reduction Process: A New Coal-Based Direct Reduction Technology. – Industrial Heating, 1981, v. 48, No 8, p. 10.

[372]. Sherwood E.M., Blocher Jr. Vapor deposition: The first hundred years. – Journal of Metals, 1965, v. 17, № 6, p.595.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	стр. 5
---------------	--------

ГЛАВА 1. РОЛЬ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ.....	стр. 15
--	----------------

1.1. Классификация восстановительных процессов.....	стр. 15
1.2. Получение целевого продукта в газовой фазе.....	стр. 18
1.3. Получение целевого продукта в жидкой фазе.....	стр. 21
1.4. Получение целевого продукта в твердой фазе.....	стр. 22
1.5. Прямое восстановление с участием оксида углерода	стр. 31
1.6. Прямое восстановление с участием водорода.....	стр. 39
1.7. Экспериментальное обоснование водородной концепции прямого восстановления оксидов металлов.....	стр. 47
1.8. Выводы.....	стр. 79

ГЛАВА 2. УГЛЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, РАСТВОРЕННЫХ В РАСПЛАВЕ ГАЛОГЕНИДОВ.....	стр. 80
---	----------------

2.1. Применение галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов в восстановительной металлургии.....	стр. 81
2.2. Применение галогенидов в электрошлаковом переплаве.....	стр. 85
2.3. Некоторые особенности электрометаллургии алюминия	стр. 87
2.4. Термодинамика углетермического восстановления оксидов металлов из раствора в расплаве галогенидов.....	стр. 97
2.5. Интенсификация процесса восстановительной плавки	стр. 115
2.6. Выводы	стр. 124

ГЛАВА 3. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕОКУСКОВАННОГО СЫРЬЯ.....	стр. 125
--	-----------------

3.1. Получение железа и стали	стр.125
3.2. Получение ферроникеля.....	стр.134
3.3. Получение ферромарганца.....	стр.139
3.4. Получение феррохрома.....	стр.154
3.5. Получение ферросилиция и силикоалюминия.....	стр.172
3.6. Получение феррониобия.....	стр.180
3.7. Плавка оловянного и свинцового сырья	стр.184
3.8. Плавка силикат-глыбы и получение жидкого стекла.....	стр.190
3.9. Плавка золотосодержащих полупродуктов.....	стр.195
3.10. Выводы	стр.218
ГЛАВА 4. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО ФЕРРОХРОМА В ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ ДС-6Н1.....	
4.1. Конструкционные особенности печи.....	стр.221
4.2. Проведение промышленных плавов.....	стр.227
4.3. Выводы	стр.245
ГЛАВА 5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ.....	
5.1. Газификация твердых углеродистых веществ.....	стр.246
5.2. Газификация восстановителя оксидами металлов.....	стр.252
5.3. Выводы.....	стр.254
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	стр.255
ЛИТЕРАТУРА.....	стр.257