

На правах рукописи



Бут Екатерина Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО
ТВЕРДОЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛЕННОЙ
НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ С ЦЕЛЬЮ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОНИКЕЛЯ В
НЕПРЕРЫВНОМ КИСЛОРОДНОМ РЕАКТОРЕ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре «Металлургия стали, новые производственные технологии и защита металлов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Научный руководитель:

д.т.н., с.н.с.,
профессор кафедры «Металлургия стали,
новые производственные технологии и
защита металлов»
НИТУ «МИСиС»

Павлов Александр Васильевич

Официальные оппоненты:

д.т.н., генеральный директор
ООО «Институт тепловых
металлургических агрегатов и технологий
«Стальпроект»

Усачёв Александр Борисович

к.т.н.
Предыдущее место работы: главный
редактор ИД «Панорама»

Шкирмонтов Александр Прокопьевич

Ведущая организация:

**ГНЦ РФ АО «Научно-производственное
объединение «Центральный научно-
исследовательский институт технологии
машиностроения»**

Защита диссертации состоится **«31» мая 2018 г.** в **10:00** часов на заседании Диссертационного совета Д 212.132.02 на базе Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» – <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, Учёный совет. Копии отзывов можно присылать на электронную почту: misistlp@mail.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного
совета Д 212.132.02,
кандидат технических наук, доцент



А.В. Колтыгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

На данный момент в мире наблюдается сложная ситуация в ферроникелевом производстве: запасы богатых никелевых руд заканчиваются, одновременно ужесточаются экологические требования и нормативы на разработку месторождений, а стоимость электроэнергии ежегодно возрастает. Все это, в сочетании с падением рыночной цены на никель, сделало экономически нецелесообразным производство ферроникеля из бедных (порядка 1% Ni) окисленных руд по классическим технологиям. Это привело к полной или частичной остановке производства на ведущих ферросплавных предприятиях РФ, производящих ферроникель из окисленных никелевых руд - ПАО «Комбинат Южуралникель», ОАО «УфалейНикель», ЗАО «ПО «Режникель», ООО «БНЗ».

Вместе с тем, в последнее время все большую популярность получают одностадийные процессы выплавки ферросплавов и чугуна, такие как ITmk3 и кислородный реактор, использующие рудоугольные брикеты, что позволяет вовлечь в производство руду мелких классов, пыль и другие отходы металлургического производства. Такие технологии экономически выгоднее классических схем производства. Поэтому изучение механизма карботермического твердожидкофазного восстановления никеля в рудоугольном брикете является очень актуальным и перспективным направлением исследований.

Степень разработанности темы исследования.

К настоящему времени предложен ряд альтернативных технологий переработки бедных окисленных никелевых руд, среди которых следует выделить кричный процесс, плавку в жидкой ванне, доменный процесс и др. Однако эти процессы эффективны при переработке относительно богатых и тугоплавких никелевых руд. Для переработки отечественных бедных окисленных никелевых руд эти процессы технологически не применимы или экономически не оправданы. В этой связи большой интерес представляет исследование процессов твердожидкофазного карботермического восстановления никеля из рудоугольных брикетов и разработка на этой основе эффективной технологии получения ферроникеля из бедного сырья

Цель и задачи исследования.

Целью работы является разработка экономически эффективной технологии переработки бедных окисленных никелевых руд.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- разработать экспериментальную методику, позволяющую изучить процессы восстановления в рудоугольных брикетах реального промышленного масштаба;
- изучить механизм и определить кинетические закономерности процессов карботермического восстановления в рудоугольных брикетах реального размера;
- установить рациональные технологические параметры процесса выплавки ферроникеля в условиях непрерывного кислородного реактора;
- усовершенствовать внедоменный процесс прямого получения металла в кислородном реакторе для переработки бедных окисленных никелевых руд.

Научная новизна работы:

- впервые установлено, что реакция карботермического восстановления бедной окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения контролируется внутренним массопереносом и химической реакцией, т.е. протекает в смешанном режиме. При использовании угля и полукокса в качестве восстановителя найденный порядок реакции n варьируются в пределах от 1 до 2, а энергия активации $E_{акт}$ от 300 до 1000 кДж/моль;
- разработана новая методика определения кинетических характеристик процесса твёрдожидкофазного восстановления рудоугольных брикетов для образцов промышленного масштаба - метод "большого" образца. В качестве отличия следует отметить, что скорость изменения температуры образца (массой 30 г) от времени изменяется по логарифмическому закону. Методика позволяет определить полное время восстановления, скорость и степень восстановления, кинетические константы процесса. Адекватность методики подтверждается совпадением измеренной степени восстановления со степенью восстановления, определённой по химическому составу получаемых металла и шлака;
- разработана методика расчета материальных и тепловых балансов, основанная на разбиении реактора на зону предварительного нагрева и восстановительную зону. Алгоритм расчета сводится к чередующемуся расчету материальных (методом балансовых уравнений) и тепловых балансов отдельных зон до полного их схождения.

Практическая значимость работы:

- разработанная методика определения кинетических параметров процесса твёрдожидкофазного восстановления рудоугольных брикетов методом "большого" образца может применяться для изучения процесса восстановления других ферросплавообразующих элементов;

- определены оптимальные условия и параметры процесса переработки окисленной никелевой руды и никельсодержащих отходов, которые обеспечивают достижение следующих показателей: продолжительность процесса менее 12 минут, степень извлечения никеля более 98 %, концентрация никеля в сплаве более 10 %;
- предложено усовершенствование внедоменного процесса - плавки в кислородном реакторе, за счет восстановления рудоугольных брикетов на подвижной "непроницаемой" углеродистой насадке. Это обеспечивает автоматическое поддержание уровня засыпи на постоянном уровне, а тепло от сгорания летучих веществ угля обеспечивает процесс необходимой энергией.

Методология и методы исследования. В работе использованы современные методы анализа: хроматограф («Газохром-3101», РФ), оптический эмиссионный анализатор (фирмы «OBLF», Швейцария), газоанализатор (метод инфракрасной абсорбции «LECO CS-600», США), рентгено-флюоресцентный анализатор («Магний-1», РФ), электронный сканирующий микроскоп («Quanta 650 SEM FEI», оснащен системой рентгеноспектрального микроанализа).

Экспериментальное моделирование процессов твердожидкофазного карботермического восстановления проводилось в лабораторной электропечи сопротивления с контролируемой атмосферой на базе электропечи СШВЭ - 1.2,5/25-И2 с вертикальным расположением графитового нагревателя.

Опытно-промышленные испытания по выплавке ферроникеля из окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения выполнены на прототипе непрерывного кислородного реактора, что подтверждено актом опытно-промышленного опробования кислородного реактора в 2016 году.

Основные положения, выносимые на защиту:

- кинетические закономерности процесса карботермического восстановления никеля из бедной окисленной руды;
- методика измерения кинетических параметров восстановления рудоугольных брикетов;
- технология производства ферроникеля из окисленной никелевой руды в непрерывном кислородном реакторе.

Достоверность полученных результатов. Достоверность результатов исследований базируется на использовании современного оборудования и установок, использовании новых баз данных, совпадением результатов опытов, проведённых по разным экспериментальным методикам, и подтверждением теоретических и лабораторных данных опытно-промышленными испытаниями.

Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на международных научно-практических конференциях: Студенческая научная конференция 67-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (Москва, 2012), Студенческая научная конференция 68-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (Москва, 2013), «III Молодежная международная конференция» (Москва, 2013), «Перспективы развития металлургических технологий» (Москва, 2015), «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2015), «Инновации в производстве и подготовка технических специалистов» (Актюбинск, Казахстан, 2016), Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященная 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина (Москва, 2017), INFACON XV: International Ferro-Alloys Congress (Кейптаун, ЮАР, 2018).

Личный вклад автора. Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении лабораторных экспериментов, обработке полученных экспериментальных данных и их обсуждении, подготовке публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ, 1 статья в научном журнале, 8 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций и 1 ноу-хау.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и 2 приложений. Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков, 20 таблиц, 13 формул, список использованных источников включает 113 наименований отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемых проблем, представлены цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту. Также приведены сведения об апробации результатов работы, методология и методы исследования, используемые для решения поставленных задач.

В первой главе приведен аналитический обзор существующих пирометаллургических способов переработки ОНР - описаны классические схемы переработки на ферроникель и новые одностадийные технологии производства. Отмечено, что такие классические схемы, как кричный процесс, ПЖВ, шахтная плавка, плавка в доменной печи и электроплавка на

сегодняшний момент стали экономически не эффективными, в силу выработки богатых никелевых месторождений, резкого снижения стоимости никеля на бирже металлов до 8 – 10 \$/кг и повышения стоимости энергоресурсов.

В настоящее время большой интерес вызывают одностадийные технологии переработки бедных руд, такие как ITmk3 и Кислородный реактор, работающие на брикетах. Такие способы позволяют перерабатывать бедное сырье и техногенные отходы с получением товарного ферроникеля с минимальной подготовкой шихты, что является перспективным направлением.

Выполненный анализ литературных данных обосновывает необходимость разработки новой перспективной адаптивной технологии для переработки бедной окисленной никелевой руды с прямым получением ферроникеля.

Вторая глава посвящена разработке методики изучения кинетики карботермического восстановления методом «большого» образца в условиях непрерывного кислородного реактора.

Для изучения процесса восстановления образцов промышленного размера массой 30 г была разработана и использована оригинальная методика исследования с применением газовой хроматографии на базе электропечи сопротивления СШВЭ 1.2.5/25 с графитовым нагревателем диаметром 65 мм.

В качестве объекта исследования использовали рудоугольные брикеты, состоящие из бедной окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения, восстановителя и флюса. Шихтовые материалы для исследований измельчали в ступке до фракции 0,63 мм (распространенная фракция помола в промышленных условиях – менее 1 мм, это обеспечивает увеличение скорости реакций за счет большой площади контакта компонентов шихты), смешивали согласно выбранным составам и брикетировали. Изготовление брикетов проводили методом ударно-вибрационного прессования в стальной пресс-форме. Эксперимент длился 15 - 20 минут при температуре рабочей зоны печи 1500 °С.

Для изучения физико-химических процессов, протекающих в брикете, использовали тепловизор «Pyrovision M9000» (производство фирмы «Micron» US). Данный прибор позволяет усреднить температуру поверхности образца, поскольку распределение температуры по плавящемуся брикету неравномерно, следовательно, усредненная температура поверхности точнее отражает интегральные последствия физико-химических процессов.

В ходе эксперимента осуществляли контроль состава газовой фазы на содержание оксида углерода и водорода с помощью хроматографа «Газохром-3101». Для введения поправок при обработке полученных экспериментальных данных были проведены эксперименты с брикетами из отдельных чистых компонентов, используемых в исследовании. Для определения частоты отбора

проб была проведена проверка запаздывания отклика системы с помощью эталонного газа, установлено, что оптимальная скорость отбора пробы из рабочего пространства печи равна одной пробе раз в минуту.

Остывшие продукты плавки (гранулы металла) анализировали для определения химического состава на оптическом эмиссионном анализаторе (фирмы «OBLF», Швейцария), шлаковую фазу анализировали на рентгено-флюоресцентном анализаторе «Магний-1» (РФ).

Экспериментально установлено, что температура образца массой порядка 30 г при его сбросе в печь всегда меняется по одному и тому же логарифмическому закону (Рисунок 1).

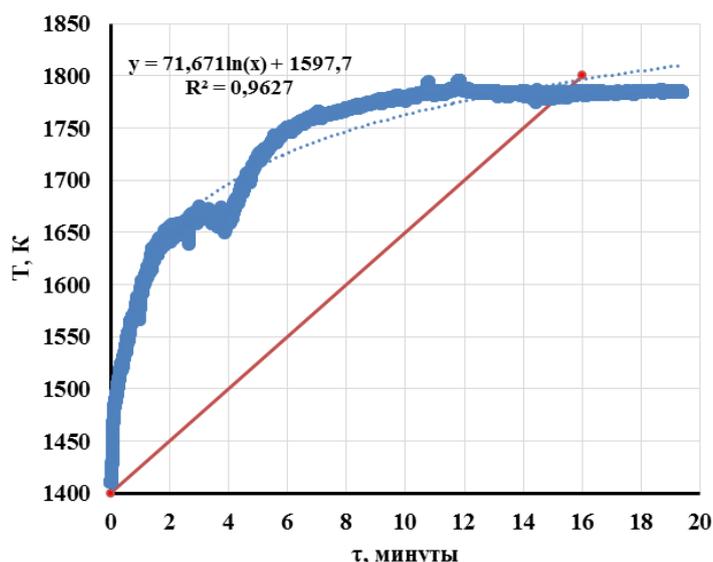


Рисунок 1 - Логарифмическая зависимость температуры брикета от времени

Коэффициенты уравнения логарифмической скорости изменения температуры образца зависят от температуры печи и массы образца (уравнение (1)).

$$T = C \cdot \ln \tau + d, \quad \frac{dT}{d\tau} = \frac{C}{\tau} \quad (1)$$

где: T – температура, К; τ – время, мин; C и d – коэффициенты.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались двумя независимыми методами – расчет степени превращения по составу газовой фазы и по составу полученного металла.

По составу газовой фазы степень превращения (д.е.) определялась следующим образом:

$$\alpha_{(O)} = \frac{\mu_O}{V_\mu} \frac{V_{Ar}}{\Sigma m_O} \int_0^\tau \frac{\{CO\}}{100 - \{CO\}} d\tau \quad (2)$$

где: μ_O – атомная масса кислорода (г/моль);

V_μ – мольный объем идеального газа при нормальном давлении (22 414 мл);

Σm_O – суммарная масса кислорода в оксидах руды;

$\{CO\}$ – объёмная концентрация оксида углерода в газовой фазе, % об.

По составу и количеству образующейся из оксидов руды металлической фазы, степень превращения (д.е.) рассчитывалась:

$$\alpha_{Me}(\tau) = \frac{m_O^{Me}(NiO) + m_O^{Me}(Fe_2O_3) + 0,05 m_O^{Me}(SiO_2)}{m_O^P(NiO) + m_O^P(Fe_2O_3) + 0,05 m_O^P(SiO_2)} \quad (3)$$

где: $m_O^{Me}(NiO)$, $m_O^{Fe}(Fe_2O_3)$ и $m_O^{Si}(SiO_2)$ – масса кислорода, отнятого соответственно от оксида никеля, от оксида железа (III) и от оксида кремния (IV) к моменту времени τ ;

$m_O^P(NiO)$, $m_O^P(Fe_2O_3)$ и $m_O^P(SiO_2)$ – количество кислорода, содержащегося в руде в оксиде никеля, в оксиде железа (III) и в оксиде кремния (IV).

Для определения достоверности расчетов сопоставляли полученные величины α_{CO} и α_{Me} , которые должны совпасть и на графике лечь на контрольную прямую, проведенную под углом 45° через начало координат.

Для расчета кинетических констант процесса: кажущейся энергии активации $E_{акт}$ (кДж/моль), константы скорости K и порядка реакции n с последующим определением лимитирующей стадии процесса твердожидкофазного карботермического восстановления окисленной руды использовали прямой дифференциальный метод.

Основное кинетическое дифференциальное уравнение с учетом логарифмического закона скорости изменения температуры брикета имеет вид:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\tau}{C} (1 - \alpha)^n \exp\left\{ \frac{-E}{RT} \right\} \quad (4)$$

Для подбора порядка реакции n , который также необходимо было определить, использовали приём наилучшим образом описывающий экспериментальные данные, заключающийся в определении коэффициента уравнения в зависимости от порядка реакции (n) для графика, построенного в

координатах $\left[\ln \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{f'(\alpha)}; \frac{1}{T} \right]$. Порядок реакции n варьировали от 0 до 2 с шагом 0,1 и для n от 2 до 3 с шагом 0,25.

По тангенсу угла наклона зависимости $\lg k = f(1/T)$, полученной логарифмированием уравнения Аррениуса, определяли энергию активации $E_{\text{акт}}$.

В третьей главе приведены результаты исследования кинетики твердо-жидкофазного карботермического восстановления бедной окисленной никелевой руды, определены параметры процесса восстановления, обеспечивающие полное извлечение никеля из руды в металл - тип и концентрация восстановителя в исходном брикете, температура процесса, время выдержки брикета в горячей зоне.

В качестве исходных материалов использовали порошки окисленной никелевой руды, восстановителей и известняка (флюс). Составы исходных материалов демонстрируют Таблица 1 и Таблица 2.

Для определения наиболее подходящего типа восстановителя использовали: древесный уголь (ДУ) - был выбран как самый реакционноспособный вид углеродистого восстановителя; полукокс (ПК) - имеет хорошие восстановительные способности, высокая реакционная способность, дешевле кокса; шубаркульский уголь (ШУ) - дешевый восстановитель с хорошими восстановительными свойствами.

Таблица 1 - Состав никелевой руды Буруктальского месторождения

Эл-т	Ni	Fe	Si	Ca	Cr	Mn	Al	Cu
%	1,14	32,1	8,95	0,43	0,17	0,48	0,64	0,13

Таблица 2 - Технический анализ состава восстановителей

Параметры	Древесный уголь	Шубаркульский уголь	Полукокс
W^r (физическая влага)	4,00	11,40	10,80
V^{daf} (летучие)	10,00	39,80	16,00
A^c (зольность)	1,45	2,60	11,20
P^d (фосфор)	-	0,01	0,03
S^d (серы)	0,04	0,34	0,17
C_{fix} (твёрдый углерод)	84,50	45,90	61,80

Для исследования были подготовлены 9 типов брикетов – варьировался тип и концентрация восстановителя (3 %, 5 % и 10 %) в исходном образце.

Характер восстановления брикетов был одинаковый, независимо от состава исследуемого образца. Основные этапы восстановления демонстрирует Рисунок 2. Экспериментально установлено, что формирование королька металла заканчивается на 10 – 12 минутах эксперимента.

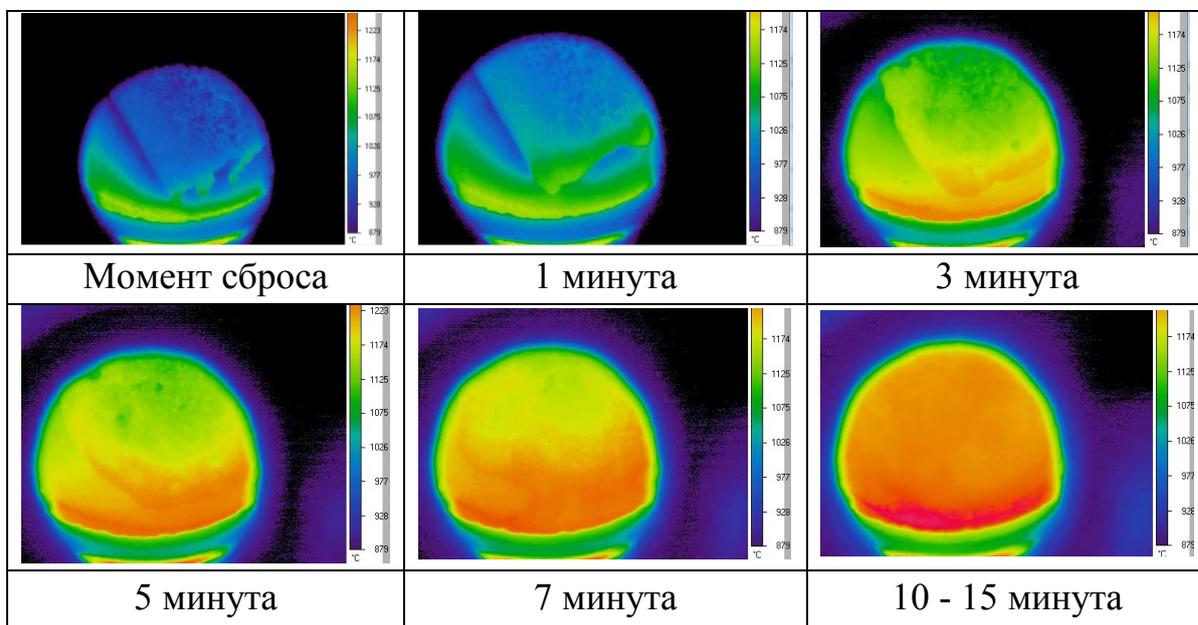


Рисунок 2 - Тепловизионные кадры процесса восстановления рудоуглеродного брикета

Продукты лабораторного моделирования демонстрирует Рисунок 3. Отмечено, что при концентрации восстановителя 3 % и 10 % в исходном брикете во всех типах восстановителей металл имеет мелкодисперсный характер. Следствием этого фактора является снижение степени извлечения ведущих металлов из руды, т.к., капли металла запутываются в шлаке.

Рисунок 4 отображает зависимость концентрации никеля в металле и зависимость степени извлечения никеля в металл от типа и концентрации восстановителя в исходном брикете. Установлено, что во всех брикетах, независимо от типа восстановителя, концентрация в конечном металле никеля при содержании 3 % восстановителя в исходном брикете составляет 15 – 23 %. С увеличением концентрации восстановителя в исходном брикете содержание никеля падает: для 5 % восстановителя 11 – 15 % никеля в металле, для 10 % восстановителя 4,5 – 6 %.

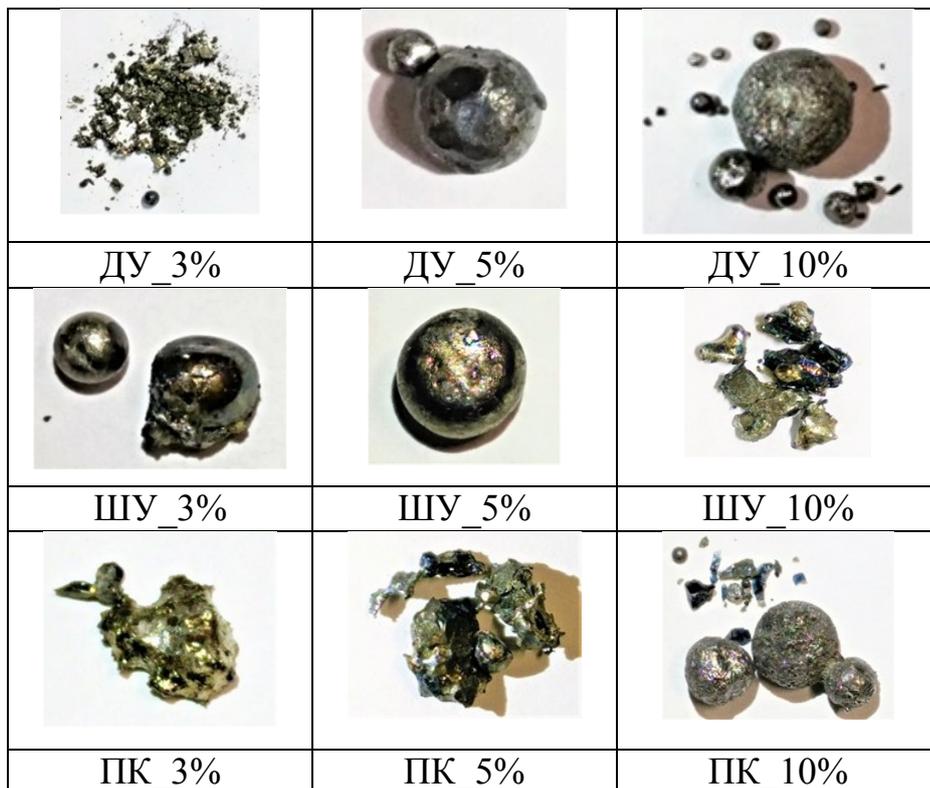


Рисунок 3 - Внешний вид продуктов восстановления

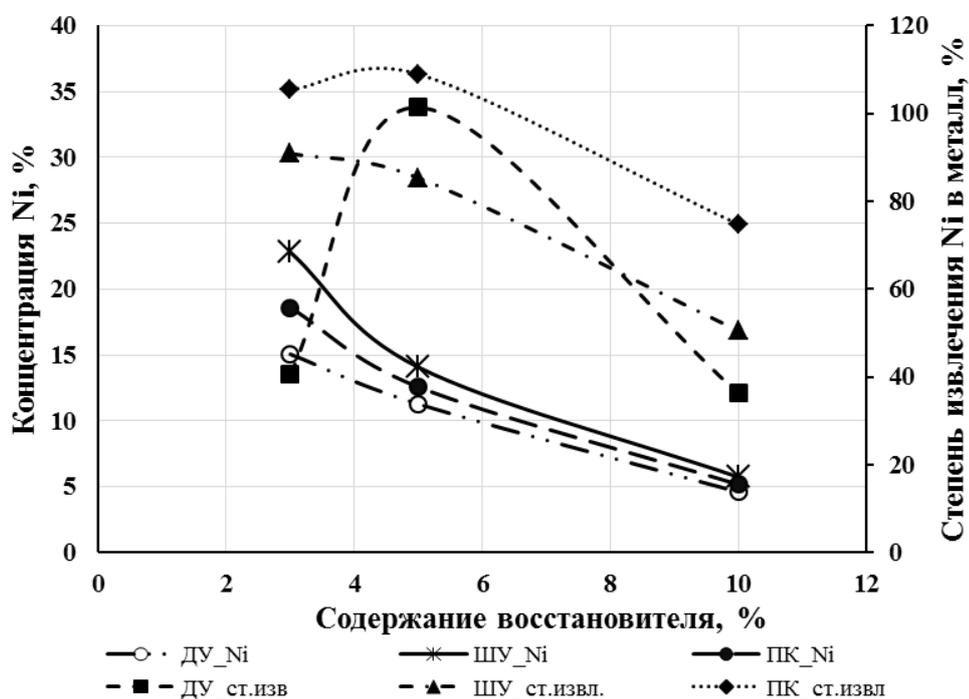


Рисунок 4 - Зависимость содержания никеля в металле и степени извлечения от типа и концентрации восстановителя в исходном образце

Степень извлечения никеля из руды меняется с увеличением концентрации восстановителя в брикете: в случае брикетов с ПК и ШУ при 3%

концентрации в образце степень извлечения составляет порядка 90 – 98%, для этого же случая с ДУ этот показатель снижается до 40% (оказалось невозможным отделить пленки металла от шлака); в случае концентрации восстановителя 5% во всех образцах наблюдается степень извлечения свыше 80% (все образцы полностью расплавились, образовалась компактная гранула металла); для 10% содержания восстановителя степень извлечения во всех образцах менее 75%.

Концентрация железа в полученном металле изменяется в обратном порядке – с ростом концентрации восстановителя (избыточное содержание в системе C_{fix}) в брикете протекает более полное восстановление железа из руды, за счет этого увеличивается концентрация железа в металле, следовательно, происходит разбавление металла по никелю.

Рисунок 5 демонстрирует первичные данные лабораторного моделирования процесса карботермического восстановления рудоугольных брикетов в непрерывном кислородном реакторе. График отражает составы отходящих газов, полученные с помощью газохроматографического анализа экспериментов с образцами разного состава.

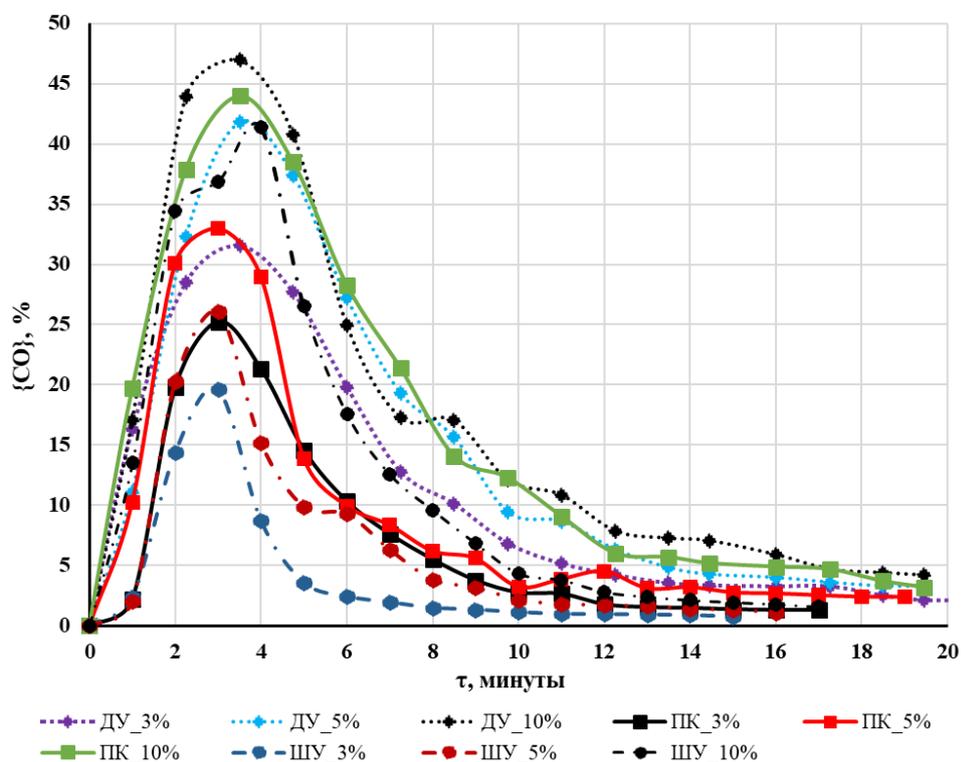


Рисунок 5 - Первичные результаты экспериментов

Для определения достоверной степени превращения были посчитаны значения α_{CO} (д.е.) и α_{Me} (д.е.) по полученным первичным данным газохроматографического анализа и данным химического анализа металла для

каждого состава брикета. Результаты сопоставления расчетных значений α_{Me} и α_{CO} демонстрирует Рисунок 6.

Отмечено, что в случае полукокса (ПК) и шубаркульского угля (ШУ) наблюдается практически полное совпадение (точки лежат на контрольной прямой проходящей через начало координат под углом 45°), небольшое отклонение от контрольной линии является следствием потери металлической фазы при отделении продуктов реакции – металла и шлака. В случае древесного угля (ДУ) замечено значительное отклонение от контрольной линии, это связано с сильно дисперсным характером металла, что привело к большим потерям металла. Сопоставление расчетных данных подтвердило правильность методики экспериментов и способа расчета основного параметра – степени превращения $\alpha_{(O)}$.

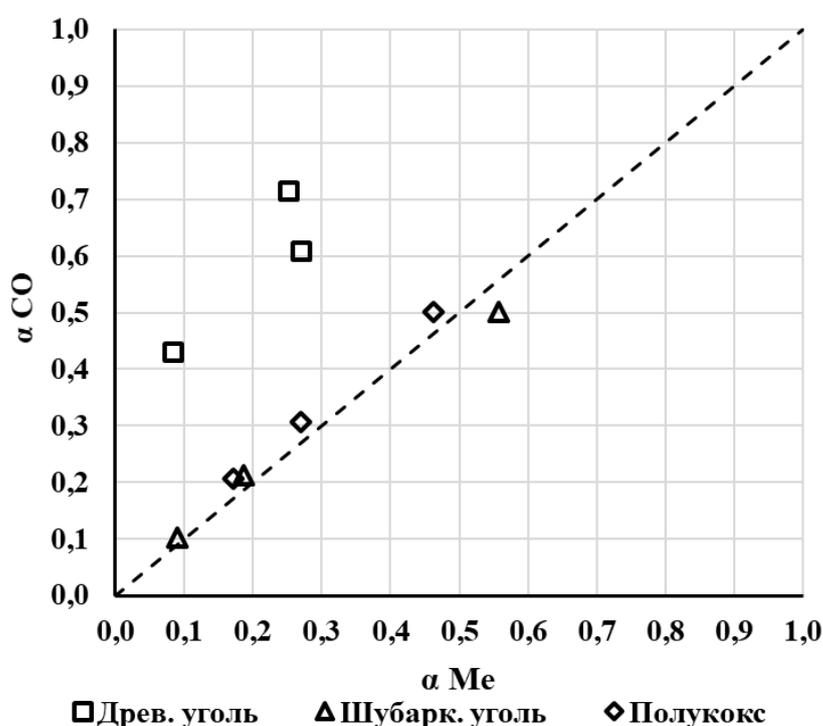


Рисунок 6 - Сопоставление результатов расчета степени превращения по составу газовой фазы α_{CO} и по составу полученного металла α_{Me}

Для определения коэффициентов уравнения необходимых для расчета энергии активации и определения лимитирующей стадии использовали кинетическое дифференциальное уравнение (4), экспериментальные данные были преобразованы в логарифмическую форму, что отражает Рисунок 7.

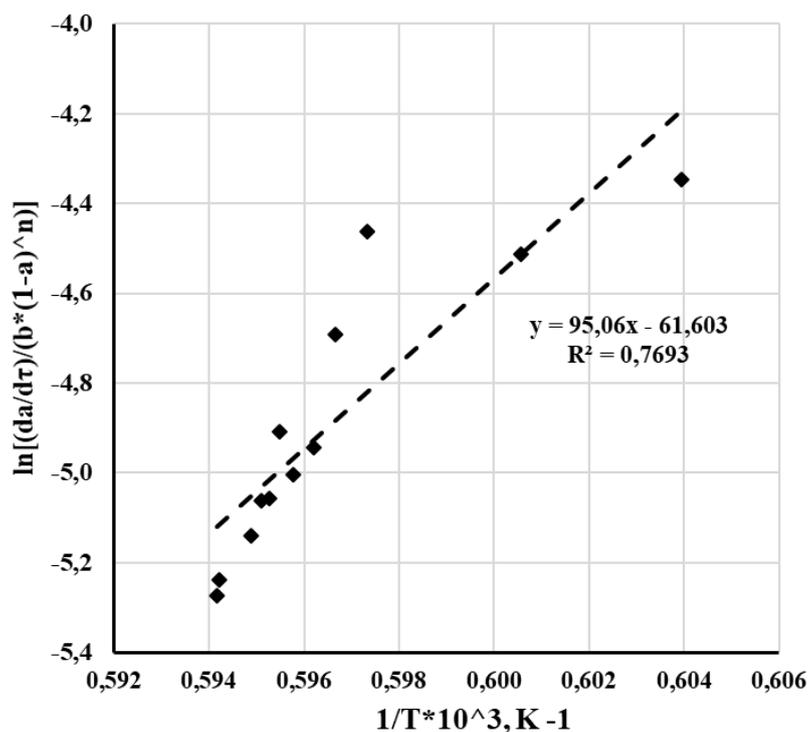


Рисунок 7 - Расчет кажущейся энергии активации в случае с полукоксом

Значение кажущейся энергии активации $E_{акт}$ определяли для каждого значения порядка реакции n в диапазоне от 0 до 3 для трех концентраций полукокса в исходном брикете, что демонстрирует Рисунок 8.

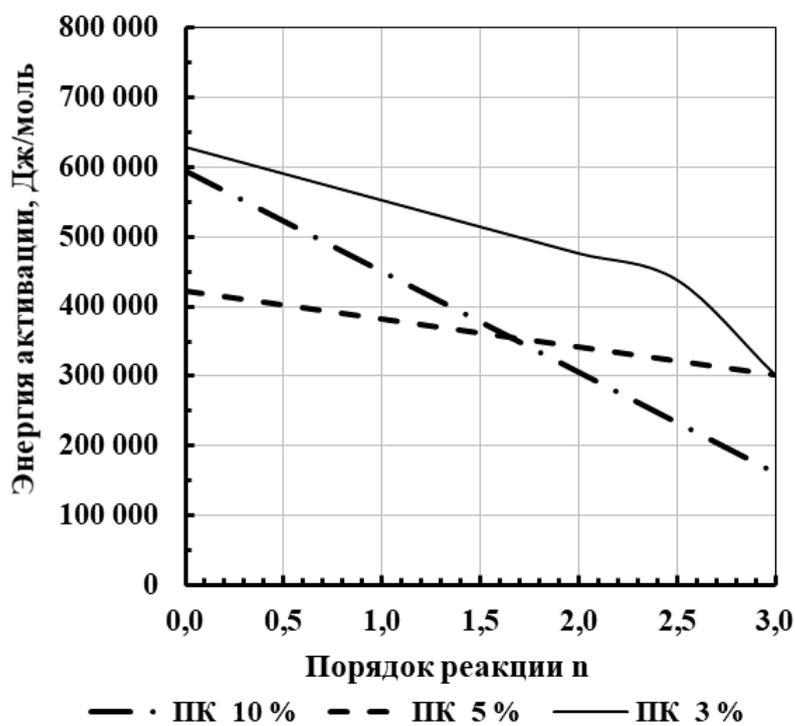


Рисунок 8 - Энергия активации процесса восстановления для случая рудугольных брикетов с полукоксом

Расчет кажущейся энергии активации для случаев брикетов с шубаркульским углем и древесным углем производился по тому же принципу.

Результаты исследования показали, что кажущаяся энергия активации во всех случаях, независимо от типа восстановителя и его концентрации в исходном брикете, в диапазоне значений порядка реакции n от 0 до 1, свойственным лимитирующим процессам в виде внутреннего или внешнего массопереноса, отвечают во всех случаях слишком большие энергии активации ($E_{акт}$) от 300 - 400 кДж/моль и более, не свойственные процессам массопереноса (50 - 150 кДж/моль). Значениям порядка реакции 1,5 – 2 отвечают энергии активации в пределах 200 – 600 кДж/моль, что соответствует общепринятым данным, указывающим на лимитирование процесса химической реакцией.

Исследования карботермического твердожидкофазного восстановления окисленной никелевой руды позволили предположить, что процесс восстановления протекает в смешанном режиме с одновременным лимитированием внутренним массопереносом и химической реакцией.

В ходе экспериментов с разными типами восстановителей был определен лучший тип восстановителя (по составу и форме конечного металла) – полукокс. В дальнейшем полукокс является одним из конечных продуктов промышленного процесса.

Для определения оптимальных температуры процесса и концентрации восстановителя в брикете, обеспечивающих максимально полное восстановление никеля из руды при минимальной длительности процесса, были проведены дополнительные исследования.

Дополнительные исследования проводились по прежней методике, варьировалась температура процесса – было выбрано четыре разные температуры: 1400 °С, 1450 °С, 1500 °С, 1550 °С, при двух составах брикетов – концентрация полукокса 5% и 10% в исходных образцах, время выдержки в горячей зоне печи составляло 15 минут.

Исследования при разных температурах и разной концентрации полукокса в исходных образцах показали, что оптимальным вариантом для промышленных условий является брикет, содержащий 5% полукокса при температуре процесса 1500 °С и времени выдержки 10 – 12 минут. Эти условия обеспечивают наиболее полное восстановление никеля из руды и позволяют достичь высокую производительность технологии.

Температура процесса 1400 °С и 1450 °С в обоих случаях брикетов оказалась недостаточной – процесс восстановления идет медленно и не до конца. При температуре 1550 °С процесс протекает так же быстро и полностью,

как и при 1500 °С, следовательно, нецелесообразно перегревать агрегат до 1550°С.

Для уточнения необходимой и достаточной концентрации полукокса были проведены лабораторные исследования с брикетами, содержащими восстановитель в широких концентрационных пределах от 3% до 14%.

Результаты исследований оптимального состава рудоугольного брикета демонстрирует Рисунок 9, который отражает зависимость концентрации никеля в полученном металле от содержания полукокса. Отмечено, что чем больше полукокса в исследуемом образце, тем меньше концентрация никеля в конечном металле. Это явление связано с более полным восстановлением железа из окисленной руды за счет избыточного содержания восстановителя в брикете, следствием которого является эффект понижения концентрации никеля в металле.

Установлено, что при содержании полукокса 2 – 4% и свыше 6% металл образуется мелкодисперсный - из-за нехватки восстановителя и из-за избытка восстановителя, который плавает на поверхности расплава и мешает слиться мелким каплям металла в единый королек.

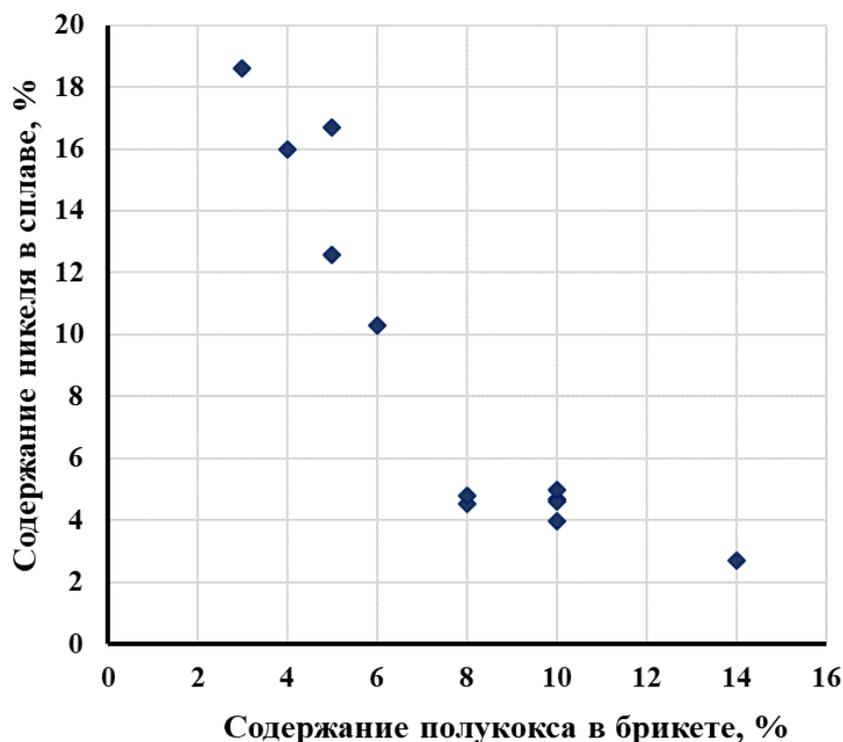


Рисунок 9 - Зависимость концентрации никеля в металле от содержания полукокса в брикете

По результатам проведенных исследований определены рациональные условия и параметры карботермического твердожидкофазного восстановления

окисленной никелевой руды в непрерывном кислородном реакторе, обеспечивающие высокую производительность технологии: концентрация полукокса в брикете 5%, температура процесса 1500 °С, время выдержки 10 – 12 минут, такие условия позволяют получить металл с концентрацией никеля свыше 10% при степени извлечения никеля из окисленной руды более 98%.

В четвертой главе представлены результаты исследования пригодности твердо-жидкофазного процесса для переработки никельсодержащих отходов гальванического производства.

Для лабораторного исследования использовали шихтовые материалы производства предприятий гальванотехники г. Владимир и Владимирской области (Таблица 3).

Таблица 3 – Химический состав никелевых гальваношламов

Соединение	(RO)_шлам	(R)_шлам
NiO	45,2	35,51
FeO	20,6	16,0
MnO (Mn)	0,42	0,27
Cr ₂ O ₃ (Cr)	0,125	0,09
SiO ₂	1,65	0,77
CaO	2,625	1,9
TiO ₂ (Ti)	0,3	0,18
CuO (Cu)	0,79	0,63
ZnO (Zn)	1,51	1,21
P ₂ O ₅ (P)	0,52	0,225
SO ₃ (S)	0,37	0,18

Для исследований использовали брикеты на основе гальваношламов разнообразного состава – в качестве восстановителя использовали полукокс, в качестве флюса с одновременной функцией восстановителя использовали цемент, в качестве связующего использовали жидкое стекло и 40% раствор сахара в воде, имитирующий мелассу.

Результаты проведенных экспериментов в условиях непрерывного кислородного реактора – сформированные капли металла и шлака на дне тигля демонстрирует Рисунок 10.

Анализ полученного металла показал стабильно высокое содержание никеля в конечном продукте на уровне $62 \pm 2\%$, при степени извлечения 98%; концентрация железа в металле 31 – 33%, при степени извлечения 98%. Содержание вредных примесей во всех образцах составляет: фосфора порядка 0,3 - 0,35%, меди на уровне 2,2 – 2,7%, серы в пределах 0,012 - 0,04%.

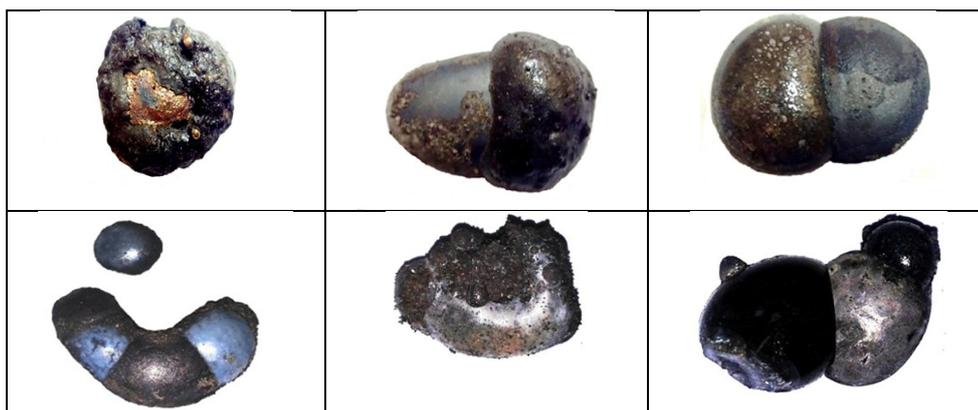


Рисунок 10 – Внешний вид полученного металла

Анализ пыли, собранной после экспериментов с крышки печи показал стабильно высокое содержание цинка на уровне 15% и выше. При такой концентрации цинка в пыли становится целесообразным извлечение цинка.

Исследования показали, что концентрация восстановителя на уровне 6 – 8% и флюса (оксид кремния) в количестве 2% в исходном брикете обеспечивают максимальное извлечение никеля и железа из гальваношламов

Полученная таким способом лигатура может использоваться для выплавки износостойких чугунов типа «ни-резист» с Ni, Cu и P и для выплавки нержавеющей стали группы марок SUS300 ($[Cu] < 1,0$ и $[P] < 0,045\%$) с предварительной окислительной дефосфорацией железоникелевого расплава в ДСП.

В пятой главе описывается перспективный способ переработки окисленных никелевых руд в непрерывном кислородном реакторе, показаны укрупненный материальный и тепловой балансы, приведены результаты опытно-промышленного испытания на ЗАО «Камышинский литейно – ферросплавный завод» (КЛФЗ).

Процесс производства ферроникеля из рудоугольных никелевых брикетов осуществляется в агрегате, названном далее, как непрерывный кислородный реактор (НКР), который представляет из себя туннельную нагревательную печь (линейную или кольцевую) с подвижным подом и состоящую из следующих зон (Рисунок 11):

- 1) зоны формирования на ленте агрегата непроницаемой углеродистой насадки (например, из смеси угля и известняка) и укладки на ней в один слой рудоугольных никелевых брикетов;
- 2) зоны предварительного нагрева шихты до температуры 600 – 800 °С;
- 3) восстановительной зоны с максимальной температурой 1500 °С.

4) зоны охлаждения водой до температуры $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей разгрузкой ленты.

Полученные капли металла и шлака разделяются в дальнейшем при помощи магнитной сепарации, а отработанная углеродистая насадка, состоящая в сущности из полукокса и извести, измельчается до фракции менее 1 мм и применяется для изготовления исходных рудоугольных брикетов.

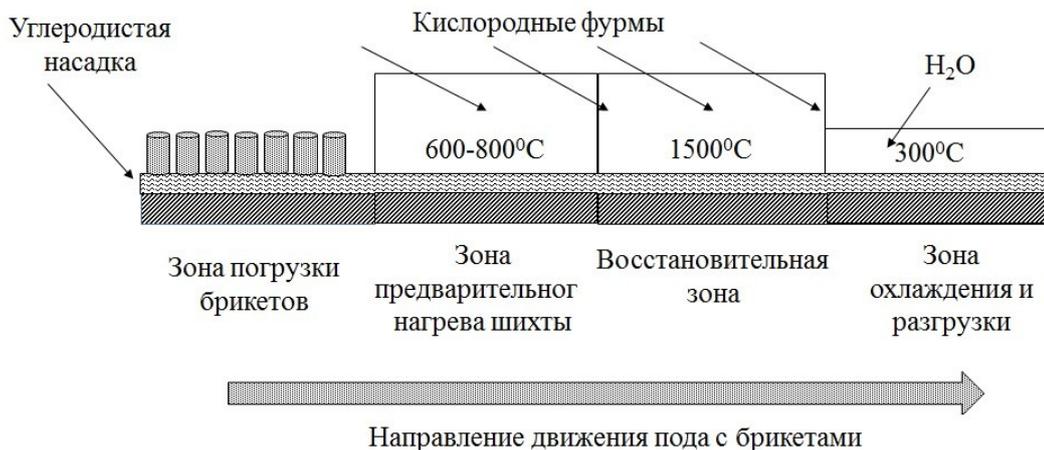


Рисунок 11 - Схема непрерывного кислородного реактора (НКР)

Основными преимуществами новой технологии являются:

- минимальная подготовка шихты (усреднение, дробление, брикетирование);
- получение двух товарных продуктов одновременно (металл и полукокс);
- самообеспеченность технологии собственным теплом за счёт дожигания оксида углерода, выделяющегося в реакциях карботермического восстановления и летучих веществ угля из углеродистой насадки;
- отсутствие футеровки;
- адаптивная технология под любые производственные возможности (печь с выкатным подом, аглолента и другие);
- возможность переработки практически любого вида сырья (руды, техногенные отходы);
- низкая прогнозная себестоимость товарного продукта по сравнению с классическими технологиями производства ферросплавов.

Технико-экономические параметры нового процесса рассчитывались по разработанной методике, основанной на разбиении реактора на зону предварительного нагрева и восстановительную зону. Алгоритм расчёта сводится к чередующемуся расчёту материальных (методом балансовых уравнений) и тепловых балансов отдельных зон до полного их схождения.

Сводный материальный баланс на 100 кг гранулированного ферроникеля с [Ni] = 10,0 % второй восстановительной зоны приведен в Таблица 4.

Таблица 4 – Сводный материальный баланс на 100 кг ФНи

Задано	Кг	Получено	кг	%
Никелевая руда	1261,1	Ферроникель	100,0	5,8
Известняк	98,5	Отвальный шлак	946,6	54,7
Вторичный уголь	42,8	Пыль	92,1	5,3
Первичный уголь	57,9	Отходящие газы	778,6	34,3
Природный газ с 1-й зоны	37,2	Полукокк из первичного угля	27,8	
Газооб. {O ₂ } общий	435,1			
Газ. {O ₂ }, м ³	304,6			
Итого:	1932,5	Итого:	1945,1	100,0

Невязка = 0,64 %.

Тепловой баланс второй восстановительной зоны и первой зоны предварительного нагрева на 100 кг сплава демонстрируют Таблица 5 и Таблица 6.

Таблица 5 – Тепловой баланс второй восстановительной зоны

Приход тепла	кДж	%	Расход тепла	кДж	%
Экзотерм. реакции	1 957 606	100,00	Эндотерм. реакции	736 845	37,64
			Физ.тепло сплава	58 232	2,97
			Физ.тепло шлака	835 102	42,65
			Физ.тепло газов	83 932	4,29
			Физ.тепло пыли	81 717	4,17
			Потери через фут.	113 103	5,78
			Нагрев угл.подины	48 880	2,50
Итого:	1 957 606	100,00	Итого:	1 957 812	100,00

Невязка = 0,01 %.

Таблица 6 – Тепловой баланс первой зоны на 100 кг сплава

Приход тепла	кДж	%	Расход тепла	кДж	%
Экзотерм. реакции	1 856 493	100,00	Нагрев ник. Руды	1 426 959	76,04
			Нагрев втор.угля	87 231	4,65
			Нагрев известняка	146 438	7,80
			Нагрев перв. Угля	132 000	7,03
			Нагрев прод. Газа	83 932	4,47
Итого:	1 856 493	100,00	Итого:	1 876 560	100,00

Невязка = 1,07 %.

По расчетам материального и теплового балансов была рассчитана примерная себестоимость продукта производимого в непрерывном кислородном реакторе. Расчет производился по курсу 1 \$ = 55 руб. на 122,27 кг Ni, отражает Таблица 7.

Таблица 7 - Расчет себестоимости продукта

Материалы	Расход кг/т ФНи	Цена \$/ед.	Сумма, \$	\$/1 кг Ni
Никелевая руда	12350,40			2,00
Известняк	474,30	50,00	23,71	0,19
Газовый уголь	2863,70	50,91	145,79	1,19
Кварцит	0,00			
Кислород (суммарн.)	4209,80	0,06	244,93	2,00
Полная себестоимость (без учета стоимости Fe – 200 \$)				6,74

Опытно-промышленные испытания по производству ферроникеля из окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения в условиях непрерывного кислородного реактора проведены на ЗАО «Камышинский литейно – ферросплавный завод» (Волгоградская обл., г. Камышин).

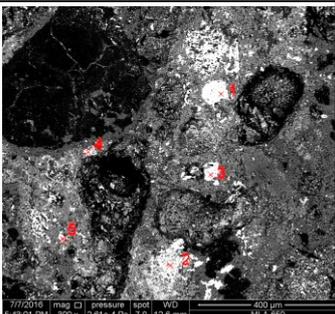
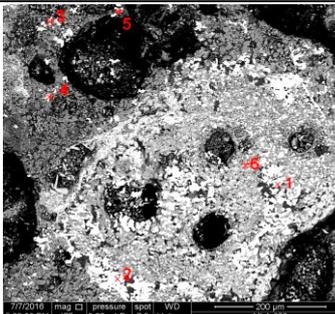
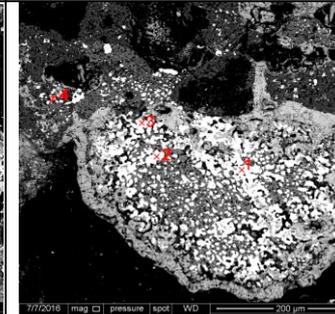
Испытанный на заводе непрерывный кислородный реактор был смоделирован на имеющемся агрегате – печь с выкатным подом и имел размер плавильного пространства 2,5*5*5 м. Реактор был оборудован шестью кислородными фурмами. Суммарный расход кислорода через все фурмы составлял 80 м³.

Было проведено три опытных плавки. Общая длительность плавки от загрузки брикетов до их выгрузки составляла 40 минут. Визуальная оценка температуры поверхности углеродистой насадки составила 1300 – 1400 °С. Рекомендуемая температура T = 1500 °С процесса не была достигнута, в силу отсутствия технологической возможности поднять температуру процесса до требуемый.

Опытные брикеты частично оплавилась, но полного разделения из-за недостаточно высокой температуры на отдельные шлаковую и металлическую фазы не произошло. Из брикетов были изготовлены шлифы и проанализированы на электронном сканирующем микроскопе («Quanta 650 SEM FEI», оснащен системой рентгеноспектрального микроанализа).

Более детальному анализу подвергли образцы с полукоксом, анализ микрошлифов брикетов с полукоксом демонстрирует Таблица 8.

Таблица 8 – Содержание ведущих элементов в микрошлифах

Содержание элементов	ПК_3%	ПК_5%	ПК_10%
			
[Fe], w%	84,73 – 95,35	81,13 – 85,46	90,22 – 97,37
[Ni], w%	4,25 – 12,60	8,52 – 17,67	2,14 – 8,38
[Co], w%	0,4 – 6,49	0,76 – 6,02	0,49 – 1,40

Результаты промышленного опробования нового способа производства ферросплавов – плавка в непрерывном кислородном реакторе, показали, что технология пригодна для переработки бедных окисленных никелевых руд и техногенных отходов с получением товарного продукта.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана новая экспериментальная методика, воспроизводящая в лабораторных условиях поведение рудоугольного брикета в реальных промышленных агрегатах – метод «большого» образца. На основании измерений температуры образца и состава газовой фазы методика позволяет рассчитать скорость восстановления, степень восстановления и кинетические константы процесса карботермического восстановления.

2. Изучены кинетические закономерности карботермического твёрдожидкофазного восстановления окисленной никелевой руды с содержанием никеля ~ 1%. Установлено, что наиболее правдоподобны значения порядка реакции (n) для карботермического восстановления бедной окисленной никелевой руды между 1 и 2 в случае полукокса и шубаркульского угля при значениях энергии активации 300 - 1000 кДж/моль. В случае древесного угля эти величины сильно разнятся, вероятно, одновременно протекает много разнородных процессов. Предположительно процесс протекает в смешанном режиме с одновременным контролем внутренним массопереносом и химической реакцией.

3. Определены оптимальные условия карботермического восстановления бедной окисленной никелевой руды в промышленных условиях – фракция 0,63 мм, тип восстановителя – полукокс при концентрации 5 %, температура процесса 1500 °С. При таких условиях достигается концентрация никеля в

ферроникеле не менее 10 %, степень извлечения никеля в металл превышает 98 %, при этом продолжительность процесса составляет не более 12 минут.

4. Определены оптимальные технологические параметры для переработки богатого техногенного никелевого сырья – гальваношламов, с получением сплава с $[Ni] \geq 60\%$, при степени извлечения никеля более 92 %.

5. Разработана и предложена усовершенствованная технология прямого получения металла в кислородном реакторе, в которой восстановление рудоугольных брикетов из бедной окисленной никелевой руды происходит на поверхности непроницаемой подвижной угольной насадки. Образующиеся металл и шлак остаются в виде корольков на поверхности подвижной насадки и извлекаются механически. Источником тепла является экзотермическая реакция окисления монооксида углерода. Дефицит тепла для процесса покрывается за счет дожигания летучих веществ газового угля, из которого формируется насадка. При этом, твердый угольный остаток формирует попутный продукт – полукокс, используемый затем в составе рудоугольных брикетов.

6. Разработана методика расчета материально-теплого балансов НКР, основанная на разбиении реактора на зону предварительного нагрева и восстановительную зону. Алгоритм расчёта сводится к чередующемуся расчёту материальных (методом балансовых уравнений) и тепловых балансов отдельных зон до полного их схождения. Расчётный расход на 1 т ферроникеля с 10 % никеля составляет: 12,6 т никелевой руды, 0,98 т известняка, 0,43 т полукокса.

7. Технология выплавки ферроникеля из бедной окисленной никелевой руды прошла успешную промышленную апробацию на прототипе непрерывного кислородного реактора на базе ЗАО «Камышинский литейно – ферросплавный завод» (Волгоградская обл., г. Камышин). Испытания подтвердили рентабельность и высокие технико-экономические показатели процесса: при полной себестоимости 6,5 - 7,0 \$/кг никеля и рыночной стоимости 9 - 10 \$/кг.

Оценка полноты решений поставленных задач. В результате проведения теоретических, экспериментальных и промышленных исследований решены поставленные задачи - разработана методика исследования крупных образцов, разработана и опробована технология переработки бедных окисленных никелевых руд в непрерывном кислородном реакторе.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Разработанная методика исследования твердожидкофазного восстановления рудоугольных брикетов позволяет определять кинетические закономерности восстановления других ферросплавообразующих элементов.

Применение нового внедоменного процесса в производстве ферросплавов позволяет использовать бедные руды, руды мелких классов, пыль и отходы производства, что позволяет решить ряд экологических и экономических задач.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Внедрение нового внедоменного способа позволит возродить производство ферроникеля из бедных окисленных никелевых руд в РФ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Бут Е.А. Изучение твердожидкофазного карботермического восстановления никеля из рудоугольных брикетов / Павлов А.В., Бут Е.А. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 2018. - № 61 (2). – С. 120 – 127.
2. Бут Е.А., Павлов А.В., Мустафин Р.М. Карботермическое твердожидкофазное восстановление никеля окисленной никелевой руды из рудоугольных брикетов // Сталь, 2018. - № 4. (принята к публикации, есть подтверждение)

В других изданиях:

3. Бут Е.А. Изучение восстановительной способности углеродистых восстановителей ферросплавного производства дилатометрическим методом // Сборник тезисов студенческой научной конференции «67-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» - Москва, 2012. – С. 218 – 219.

4. Бут Е.А. Исследование утилизации никелевых гальваношламов карботермическим способом // Сборник тезисов студенческой научной конференции «68-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» - Москва, 2013. – С. 247.

5. Бут Е.А. Утилизация никелевых гальваношламов карботермическим способом // «III Молодежная международная конференция». - Москва, 2013.

6. Бут Е.А. Повышение глубины переработки бедного железорудного сырья с использованием внедоменных бескоксовых технологий / А.В. Павлов, Е.А. Бут, Р.М. Мустафин, А.В. Никитин, И.Н. Бабич // Рациональное освоение недр, 2015. - №5-6. – С. 83 – 92.

7. Бут Е.А. Технология ферросплавного производства и переработка техногенного сырья/ Е.А. Бут, А.В. Павлов // Сборник тезисов научно-практической конференции «Перспективы развития металлургических технологий». – Москва, 2015.

8. Бут Е.А. Утилизация никелевых гальваношламов карботермическим способом. Исследование пригодности процесса твердожидкофазного карботермического восстановления для переработки бедной окисленной

никелевой руды / Е.А. Бут, А.В. Павлов, К.В. Григорович // Сборник тезисов докладов международной научно-практической конференции «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». - Екатеринбург, 2015.

9. Бут Е.А. Изучение особенностей твердо-жидкофазного восстановления окисленной никелевой руды из рудоугольных брикетов / А.В. Павлов, Е.А. Бут, С.А. Алимбаев // Международная научно-практическая конференция «Инновации в производстве и подготовка технических специалистов», - Казахстан, 2016. – С. 8 – 10.

10. Бут Е.А. Изучение процесса карботермического твердожидкофазного восстановления окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения на образцах промышленного масштаба / Е.А. Бут, А.В. Павлов // Сборник тезисов докладов международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященная 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина. - Москва, 2017. – С. 96.

11. But E.A. The Study of the Reduction Process Parameters of Ore-Coal Briquettes for Ferroalloys Production / E.A. But, A.V. Pavlov, A.M. Bizhanov // Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress. – Cape Town, 2018. – P. 143.

Свидетельство Ноу-хау:

12. Бут Е.А., Павлов А.В., Мустафин Р.М., Григорович К.В. Переработка никелевых гальваношламов карботермическим твердожидкофазным способом с получением ферроникеля. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» №11-338-2015 ОИС от 3 апреля 2015 г.