

На правах рукописи

Дигонский Сергей Викторович

**КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
ИЗ НЕОКУСКОВАННОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.16.02 –
Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Челябинск – 2008

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном геологическом предприятии «Урангеологоразведка»

Официальные оппоненты	профессор, доктор технических наук О.А. Власов
	профессор, доктор технических наук Ю.А. Гудим
	профессор, доктор технических наук О.М. Сосонкин

Ведущая организация	Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
---------------------	---

Защита состоится 17 сентября 2008 года, в 14-00 часов, на заседании специализированного диссертационного совета Д 212.298.01 при ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Отзывы на реферат (один экземпляр, заверенный печатью) просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет.

Тел. (351) 267-91-23, факс (351) 265-62-05.
E-mail: digonsky@rambler.ru

Автореферат разослан «___» августа 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.298.01
профессор, д.ф.-м.н.

Д.А. Мирзаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Успешная эффективная работа восстановительных металлургических агрегатов возможна только на качественном кусковом сырье, позволяющем создавать в слое восстанавливаемой шихты определенные газодинамические условия. Однако постепенное истощение месторождений, обеспечивающих металлургическое производство богатыми кусковыми рудами, заставляет обращать внимание на рудные материалы, считающиеся некондиционными именно из-за своей мелкодисперсности и низкой механической прочности. На многих горнообогатительных предприятиях скопились отвалы мелкой руды, которую невозможно использовать в восстановительных агрегатах без предварительного окускования, тогда как промышленная переработка этой руды позволит получить не только экономический, но и экологический эффект за счет утилизации отвалов и уменьшения площади их складирования. В качестве примера можно привести хромовую руду, мелкая фракция которой (–10 мм) в настоящее время фактически не находит широкого применения из-за сложностей ее окускования, так как для выплавки феррохрома в рудовосстановительных печах по существующей технологии используется только крупная рудная фракция (+10 мм).

В то же время все современные обогатительные технологии предполагают дробление и измельчение добываемой руды, вследствие чего получаемый обогащенный продукт перед восстановлением часто требует высокотемпературного окускования в отдельном цикле, что приводит к появлению специального энергоемкого производства и вызывает высокие дополнительные затраты. Например, железорудные окатыши обжигаются на конвейерной машине при температурах 1150–1280 °С, достигаемых при сжигании углеводородного топлива.

Кроме того, развитое металлургическое производство практически всегда сопровождается образованием мелкодисперсного техногенного сырья (металлургические шламы, прокатная окалина), которое складывается на специальных полигонах, ухудшающих экологическую обстановку, и утилизируется недостаточно эффективно. Например, прокатная окалина, содержащая только оксиды железа и ценных легирующих металлов, является подготовленным металлургическим сырьем и требует восстановления в отдельном цикле, но используется лишь как добавка при производстве железорудного агломерата.

В связи с указанными обстоятельствами особое значение приобретают процессы карботермического восстановления оксидного сырья, позволяющие вовлекать в переработку неокускованные шихтовые материалы, однако именно эти процессы до сих пор не получили должного развития. Например, для железорудных материалов прямое твердофазное восстановление успешно реализовано при производстве губчатого железа из суперконцентратов в проходных печах (способ «Хоганес»), но практически не применяется для промышленной металлизации необогащенной руды или окисленных окатышей на конвейерных машинах из-за низкой эффективности восстановительного процесса.

Причина заключается в том, что процесс твердофазного восстановления по-прежнему остается недостаточно изученным и сводится к совместному нагреву

оксида металла с твердым углеродом, тогда как механизм процесса все еще не имеет должного опытного обоснования, вследствие чего одновременно существуют различные точки зрения на прямое восстановление:

– диффузия углерода к оксиду металла через слой конденсированного продукта реакции;

– непосредственное взаимодействие между твердыми веществами за счет отрыва атомов, молекул или ионов от кристаллической решетки одного реагента и проникновения их в решетку другого реагента без перехода в газообразное или жидкое состояние;

– промежуточные восстановительные реакции с участием газообразных соединений – оксида углерода и водорода.

Что же касается плавильной металлургии, то существующие процессы карботермического восстановления мелкого сырья предназначены для легковосстановимых оксидов, а технология восстановительной плавки неокискованных марганцевых и хромовых руд в настоящее время отсутствует. Но и действующее производство феррохрома и ферромарганца из кусковой шихты нельзя назвать эффективным – шлаковые потери ведущего металла достигают 15%.

Таким образом, если процессы прямого твердофазного восстановления неокискованной шихты требуют дополнительных исследований с целью их оптимизации для повышения степени восстановления и расширения диапазона применяемого сырья, то в плавильной металлургии острой необходимостью является разработка нового процесса, позволяющего, в первую очередь, получать ферросплавы из неокискованных марганцевых и хромовых руд с высокой степенью извлечения целевого металла (на уровне 90–95%). Создание технологии, базирующейся на применении мелкой рудной фракции, позволит вовлечь в переработку значительные запасы складированного сырья.

Настоящее исследование проводилось как в инициативном порядке, так и в соответствии с выполнением договорных работ с горнообогатительными и металлургическими предприятиями, заинтересованными в извлечении металлов непосредственно из неокискованных руд, концентратов и техногенных отвалов.

Цель и задачи исследования

Целью данного исследования является развитие научных основ и усовершенствование технологических приемов для оптимизации известных и разработки новых процессов карботермического восстановления неокискованного оксидного сырья. Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1) обоснование и разработка методов интенсификации процесса твердофазного прямого восстановления оксидов металлов и подтверждение ведущей роли в этом процессе газообразных восстановителей (главным образом водорода);

2) исследование процесса и создание технологической схемы рудотермической плавки оксидов металлов путем их растворения в расплаве плавикового шпата и прямого карботермического восстановления из расплава.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались неокискованные сырьевые материалы, как-то: 1) оксиды металлов – FeO, Fe₂O₃, Ni₂O₃, Cr₂O₃, WO₃,

MoO₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₃, MgO; 2) полупродукты – железорудный концентрат, сырые железорудные окатыши, железистые кварциты, хвосты обогащения железной руды, гематитовая аглоруда, красный шлам, прокатная окалина, хромовая руда, марганцевая руда, черновой ниобиевый концентрат, касситеритовый концентрат, отсеvy солевых шлаков плавки алюминиевого лома, пиритный концентрат, пиритные огарки, никелевый и медный огарки концентратов разделительной флотации фанштейна, аккумуляторный лом, цинковые и катодные золотосодержащие осадки, хлорид серебра, упорный гравитационный золотосодержащий концентрат.

В процессе исследования известных и разрабатываемых технологических процессов проводились эксперименты в лабораторном, укрупненном лабораторном и опытно-промышленном масштабах: в куполообразных нагревательных устройствах типа «перевернутый фарфоровый стакан», в куполообразной печи-реакторе, в лабораторной руднотермической печи мощностью 100 кВА с угольной футеровкой, в кессонированной гарниссажной руднотермической печи мощностью 160 кВА, в опытной руднотермической печи мощностью 300 кВА с угольной футеровкой, в серийных руднотермических печах для плавки флюса на основе фторида кальция РКЗ–2ФС–Н1 и РКЗ–4,5ИФ–1, а также в промышленных дуговых электропечах ДС6–Н1, оборудованных водоохлаждаемым металлическим кожухом (кессонированный либо орошаемый), дополнительно футерованным магнезитовой кирпичной кладкой или угольными блоками, образующими круглую ванну, с магнезитовой подиной.

Химический состав исходного сырья, металлов и шлаков определялся фотометрическим, эмиссионным спектральным, атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным анализами. Текущие аналитические исследования осуществлялись в заводской лаборатории по месту проведения эксперимента; основные анализы выполнялись в ЗАО «Механобр-Аналит».

Химический состав продуктов восстановления определялся на сканирующих электронных растровых микроскопах CamScan-4DV с микроспектральным анализатором AN-10000, а также JEOL JSM-6460LV с энергодисперсионным спектрометром фирмы «Oxford Instruments». Фазовый анализ продуктов производился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Химические анализы проб воды, воздуха и другие измерения, необходимые для проверки экологической безопасности при выплавке углеродистого феррохрома из неокускованной хромовой руды в литейном цехе ОАО «Трансмаш» проводились лицензированными лабораториями:

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 «Intertex» (США).

Вклад автора в решение поставленных задач

Автор лично осуществлял постановку цели и задач исследования, участвовал в разработке и создании конструкций опытных руднотермических печей,

принимал участие практически во всех опытных и производственных плавках, а также проводил аналитическую обработку результатов, их патентование и публикацию в журнальных статьях и монографиях.

В период 1979–2004 гг. автором проведены укрупненные лабораторные эксперименты по твердофазному восстановлению неокискованного оксидного сырья в куполообразных нагревательных устройствах, обоснованы и разработаны методы интенсификации процесса прямого восстановления оксидов металлов.

В период 1987–2007 гг. автором разработан и изучен процесс карботермического восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата. Обоснованы и проведены лабораторные и промышленные восстановительные плавки неокискованных руд, концентратов и полупродуктов в руднотермических печах, а в 2000–2001 гг. в заводских условиях построена и испытана промышленная установка для получения углеродистого феррохрома.

В период 1997–2002 гг. автором выполнены работы по усовершенствованию технологии и оборудования для руднотермической плавки золотосодержащих полупродуктов, а результаты работ внедрены в ЗАО НПФ «Башкирская золотодобывающая компания» и ЗАО «Золото Северного Урала».

В период 2003–2004 гг. автор участвовал в разработке технологии и создании оборудования для пирометаллургической переработки упорного гравитационного концентрата ГОКа «Западный» ОАО «Лензолото».

Достоверность результатов

В процессе исследования проведено 256 опытов по карботермическому восстановлению оксидных и сульфидных материалов в куполообразных нагревательных устройствах и 127 восстановительных плавков неокискованного оксидного сырья из фторидных расплавов, в том числе 32 плавки в заводских печах. Полученные экспериментальные результаты отличаются высокой степенью достоверности, подтвержденной физико-химическими анализами полученных продуктов, многократным воспроизведением опытов, а также реализацией результатов исследования в промышленных условиях.

Научная новизна

1. Выявлены закономерности процесса карботермического восстановления оксидов и сульфидов металлов в куполообразных нагревательных устройствах:

– прямое восстановление оксидов металлов в куполообразном устройстве осуществляется при пространственном разделении оксидов и углерода, то есть, протекает за счет газофазных транспортных реакций, в которых кислород переносится от оксида к углероду преимущественно водородом;

– для прямого восстановления оксидов металлов в куполообразном устройстве, имеющем выход газообразных продуктов реакции ниже реакционной зоны, требуется незначительное количество водорода, который регенерируется углеродом из воды, удерживается в реакционной зоне и многократно используется в качестве восстановителя, при этом образующийся оксид углерода вытесняется водородом вниз из реакционной зоны;

- прямое восстановление оксидов металлов в куполообразном устройстве протекает по всему объему оксидосодержащего сырья с последующим газофазным транспортом и сегрегацией восстановленных металлов и низших оксидов;
- прямое восстановление оксидов в куполообразном устройстве позволяет получать карбиды металлов при относительно низких температурах;
- прямое восстановление сульфидов металлов в куполообразном устройстве протекает с участием водорода и удалением серы в виде сероводорода.

2. Установлены закономерности процесса карботермического восстановления оксидов металлов из их раствора в расплаве плавикового шпата:

- при восстановлении оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, твердым углеродом, плавающим на поверхности расплава, оксид углерода непрерывно удаляется из реакционной зоны, смещая равновесие реакции и обеспечивая низкое остаточное содержание оксидов металлов в шлаке;
- установлена возможность избирательного восстановления оксидов металлов путем регулирования их концентрации в расплаве;
- показана возможность получения низкоуглеродистых металлов при взаимодействии образующихся карбидов с оксидами металлов в расплаве.

Практическая значимость

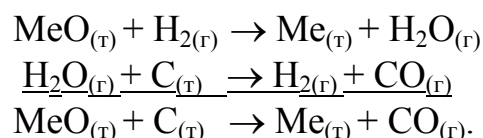
1. Установлена возможность интенсификации процесса прямого восстановления оксидов металлов путем его осуществления в куполообразном нагревательном устройстве, показаны условия эффективной металлизации неокискованных руд, полупродуктов и техногенных материалов.

2. Разработана и осуществлена в промышленных условиях технология руднотермической плавки неокискованного хромового и марганцевого сырья путем его карботермического восстановления из расплава плавикового шпата с извлечением целевого металла на уровне 90–95%.

3. Разработаны и внедрены в действующее производство высокоэффективные технология и оборудование для пирометаллургической переработки неокискованных золотосодержащих полупродуктов.

На защиту выносятся

1. Результаты экспериментальных исследований процесса карботермического восстановления оксидов металлов в куполообразных нагревательных устройствах, имеющих выход газообразных продуктов восстановительных реакций ниже реакционной зоны. Обоснование механизма прямого восстановления участием газообразных восстановителей, главным образом водорода, по реакционной схеме



Методы интенсификации процесса прямого восстановления при его осуществлении в куполообразных нагревательных устройствах с возможностью регенерации и многократного использования водорода в качестве восстановителя.

2. Результаты экспериментальных исследований процесса восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, твердым угле-

родом, плавающим на поверхности расплава. Обоснование механизма восстановления по прямой реакции $MeO_{(ж)} + C_{(г)} \rightarrow Me_{(ж)} + CO_{(г)}$ протеканием процесса в неравновесной химической системе, из которой непрерывно удаляется оксид углерода, смещая равновесие реакции и обеспечивая низкое остаточное содержание оксидов металлов в шлаке. Интерпретация карботермического восстановления, как процесса газификации твердого углерода кислородом оксидов, растворенных в расплаве плавикового шпата.

Апробация работы и публикации

По материалам диссертации сделаны доклады: на Первом Международном симпозиуме «Проблемы комплексного использования руд» (1994 г., Санкт-Петербург); на Пятом Международном горно-геологическом форуме «Минерально-сырьевые ресурсы стран СНГ. Горное оборудование, переработка минерального сырья, новые технологии, экология» (1997 г., Санкт-Петербург); на Четвертой Международной конференции «Благородные и редкие металлы» (2003 г., Донецк); на Шестой Международной конференции «Золотодобывающая промышленность России. Проблемы и перспективы» (2004 г., Москва); на Международном симпозиуме «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ» (2004 г., Москва); на Девятом Международном симпозиуме «Керамика и материаловедение» (2006 г., Майами, Америка); на Всероссийской конференции с международным участием «Технология и оборудование руднотермических производств» (2008 г., Санкт-Петербург).

По теме диссертации опубликовано 65 работ, в том числе 4 монографии и 14 статей в рецензируемых журналах, получено 29 патентов РФ на изобретения.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 372 наименований и содержит 14 приложений. Объем основного текста 350 страниц, в том числе 136 рисунков и 81 таблица.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Аналитический обзор и постановка задач исследования

Если ограничиться минимальным числом основных исходных веществ, участвующих в химической реакции, – двумя и минимальным числом получаемых продуктов – одним, то по агрегатному состоянию тех и других веществ реакции могут быть подразделены на шесть типов, включающих по три класса (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

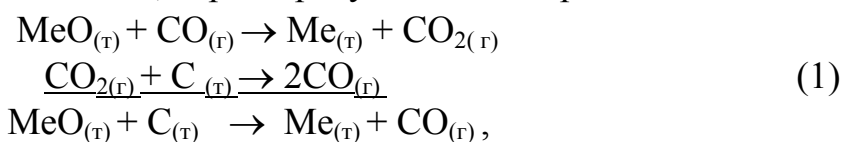
Наряду с основными исходными веществами в реакции могут участвовать вспомогательные вещества (разбавители, растворители, плавни), а наряду с целевым продуктом реакцию могут сопровождать побочные продукты (в восстановительных процессах – оксид углерода), которые в табл. 1 не учтены.

Течение химических реакций определяется рядом факторов, среди которых важное значение занимает удельная поверхность контакта взаимодействующих веществ. Агрегатное состояние целевого и побочного продуктов реакции также может оказывать активное влияние на ход самой реакции, а именно:

- смещать химическое равновесие в сторону образования целевого продукта за счет естественного удаления побочного продукта из зоны реакции;
- нарушать контакт между реагирующими веществами при расположении продуктов реакции на границе раздела фаз;
- способствовать улучшению контакта между исходными веществами благодаря растворению, по крайней мере, одного из них в продукте реакции.

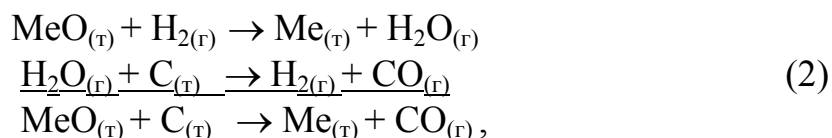
Для данного исследования интерес представляют прежде всего реакции типа 6 класса III, описывающие прямое твердофазное восстановление оксидов металлов, и реакции типа 5 класса II, описывающие карботермическое восстановление оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата.

Твердофазное восстановление. В настоящее время наиболее аргументированной является точка зрения о решающей роли в этом процессе газофазных реакций с участием оксида углерода и водорода, впервые четко сформулированная А.А. Байковым в 1926 г. Однако большинством исследователей отмечается несомненное участие в процессе оксида углерода, в связи с чем прямое восстановление, по их мнению, характеризуется только реакционной схемой



где первая реакция относится к типу 3 класса III.

В то же время в металлургической литературе имеются указания на участие водорода в процессах прямого восстановления оксида магния [Стрелец и др., 1952], а также оксидов железа [Любан, 1962]. Начиная с 1991 г. представление о решающей роли водорода в твердофазном карботермическом восстановлении оксидов развивает автор [Дигонский и др., 1991, 1993, 1998, 2006, 2007] в соответствии с реакционной схемой



где первая реакция относится к типу 3 класса III.

Обзор литературных источников, описывающих процессы карботермического восстановления оксидов до металлов и их карбидов, позволяет выявить в этих процессах признаки, указывающие на участие водорода.

Хорошо известно, что объяснение прямого восстановления через участие в процессе оксида углерода встречает затруднения для восстановления оксидов при низких температурах (Ag_2O при 180°C , CuO при 300°C , Fe_2O_3 при 390°C),

поскольку реакция $C+CO_2 \rightarrow 2CO$, как показывают многочисленные наблюдения, при таких температурах не протекает [Есин, Гельд, 1962].

Однако факты низкотемпературного восстановления получают объяснение, если учесть, что все углеродистые вещества содержат водород, который выделяется при их нагревании, например, копоть светильного газа содержит не менее 1 мас.% водорода [Дигонский, Тен 2006]. Естественно предположить, что именно водород, выделяющийся из углеродистых материалов, является восстановителем оксидов металлов в области температур 200–400 °С.

Известно, что карбиды кремния, бора, титана и циркония получают путем восстановления их оксидов углеродом при температурах 2200–2500 °С в электрических печах. Например, карбид кремния производится в печах сопротивления, где нагревательным элементом является керн, выполненный из крупнокускового кокса, а исходным сырьем служат кварцевый песок и мелкий нефтяной или каменноугольный кокс, располагающиеся вокруг керна. Процесс получения карбида кремния характеризуется следующими особенностями:

- основные компоненты шихты не образуют жидкой фазы, карбид кремния в качестве целевого продукта также образуется в твердом виде;

- получение карбида кремния из исходных веществ осуществимо и при более низких температурах (1500–1600 °С), чем температуры, достигаемые в печи, так как для реакции $SiO_2+3C \rightarrow SiC+2CO$ $\Delta G^\circ = 0$ при 1452 °С;

- нефтяной кокс при нагревании до температуры свыше 1000 °С выделяет ~10 мас.% летучих веществ, содержащих 60–80 об.% водорода [Чалых, 1963];

- результаты анализа газообразных продуктов у поверхности и в керне печи для производства карбида кремния показывают наличие водорода (12–14 об. %), выделяющегося даже через 24 ч после начала кампании, хотя температура керна достигает 2000 °С уже после 10 ч работы, следовательно, влага шихты и летучие вещества кокса должны покинуть печь [Полубелова и др., 1968].

Если допустить, что восстановление SiO_2 до SiC происходит с участием водорода (например, в виде метана, образующегося по реакции $C+2H_2 \rightarrow CH_4$), тогда скорость процесса лимитируется генерацией водорода из влаги окружающего воздуха и кокса, а длительный перегрев шихтовых материалов обусловлен, прежде всего, малой скоростью поступления влаги в печь.

То же самое можно сказать и о процессе получения губчатого железа в проходных печах, в котором железорудный концентрат или окалину нагревают в керамических капсулах с углем и выдерживают при температуре 1150–1200 °С в течение 80–90 ч [Князев и др., 1972]. Если допустить, что восстановление оксидов железа протекает по реакции (2), то длительный нагрев шихты и в этом случае обусловлен малой скоростью поступления влаги в печь.

Отсюда следует, что снизить температуру и сократить продолжительность процессов прямого восстановления оксидов как до металлов, так и до карбидов можно двумя способами:

- введением в восстановительную печь паров воды, взаимодействующих с углеродом при высоких температурах с выделением водорода;

- проведением процесса в условиях, позволяющих длительно удерживать водород и многократно использовать его в качестве восстановителя.

На основании проведенного анализа поставлена задача разработать методы интенсификации прямого восстановления и подтвердить ведущую роль в этом процессе газообразных восстановителей (главным образом водорода).

Восстановление из расплава. Использование галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов для растворения оксидов металлов хорошо известно и не считается в металлургии чем-то новым. Расплавы фторидов и хлоридов являются растворителями для всех без исключения оксидов металлов и легко переводят последние в жидкое состояние при температурах значительно более низких, чем температуры их плавления. Эти свойства галогенидов, главным образом фторидов кальция и натрия, а также хлоридов бария, натрия и калия, широко используются для рафинирования металлов путем растворения оксидных примесей при электрошлаковом переплаве, в гальванотехнике, в сварочном производстве, а также в процессах восстановительной металлургии для придания дополнительной жидкотекучести шлаку за счет перевода тугоплавких оксидов в жидкое состояние.

Известно, что получение алюминия осуществляется при температурах 900–1000 °С – вдвое меньших, чем температура плавления Al_2O_3 , равная 2050 °С. Ожижение глинозема при столь низких температурах достигается за счет его растворения в расплаве криолита Na_3AlF_6 с температурой плавления 1012 °С. В то же время, применение предварительно наведенного в электролизере расплава криолита полностью исключает обязательное для промышленных рудовосстановительных печей окускование сырья и позволяет загружать в расплава-растворитель порошкообразный глинозем. Оценивая процесс получения алюминия с позиций рудной электротермии, можно убедиться, что он имеет все признаки восстановительной руднотермической плавки, в которой оксид алюминия находится в жидкой фазе, а роль восстановителя играет угольный анод.

На основании изложенных представлений поставлена цель разработать и исследовать процесс руднотермической плавки неокускованного сырья, включающий растворение оксидов металлов в расплаве плавикового шпата и прямое карботермическое восстановления из расплава.

2. Прямое восстановление оксидов в куполообразных устройствах

Методика исследований. Простым, но весьма наглядным типом куполообразного устройства, обеспечивающего выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, является глазурированный фарфоровый стакан объемом 50–500 мл, загруженный шихтой и восстановителем, перевернутый вверх дном и помещенный в нагревательную печь (рис. 1). Цифрами на рис. 1 обозначены: перевернутый стакан 1, восстанавливаемое вещество 2, прокладка из углеграфитовой ткани 3, восстановитель (нефтяной кокс) 4, обмазка (асбест или шамотная глина) 5, подина нагревательной печи 6.

Для проведения укрупненных экспериментов по восстановлению оксидного и сульфидного сырья была изготовлена куполообразная печь-реактор, оборудованная двумя патрубками. Верхний патрубок, снабженный запорным вентилем, предназначен для отбора газа из под герметичного свода непосредственно во

время опыта, а нижний патрубок – для вывода газообразных продуктов восстановительных реакций снизу реакционной зоны.

На рис. 2 схематично показано устройство печи-реактора, где цифрами обозначены: цилиндрический металлический корпус 1 с цапфами 2, съемные металлические крышки 3 с токопроводящими шинами 4 и графитовыми токопроводами 5, крепежные болты крышек 6, асбестовый обтюратор-электроизолятор 7, реакционный объем 8, нагревательный элемент 9, патрубок 10 для отбора газовых проб, патрубок 11 для вывода газообразных продуктов реакции.

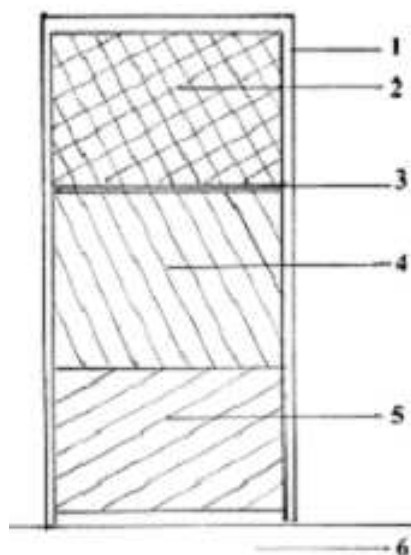


Рис. 1. Схема загрузки куполообразного устройства (пояснения в тексте)

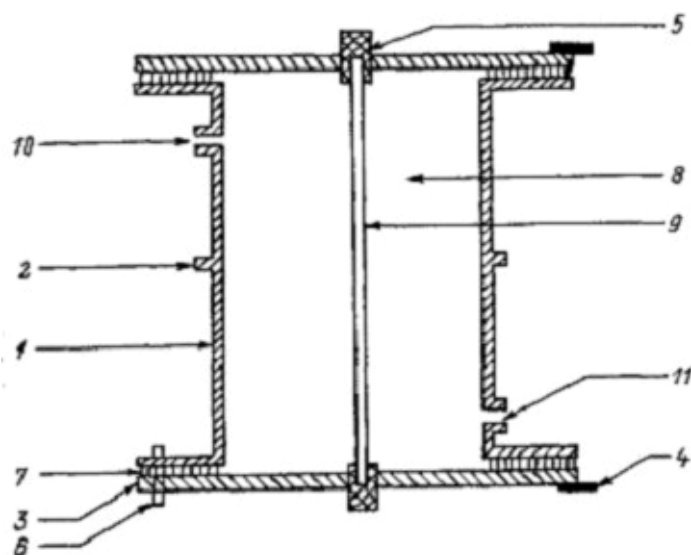


Рис. 2. Куполообразная печь-реактор (пояснения в тексте)

Эффективность прямого восстановления в куполообразном нагревательном устройстве наглядно демонстрируется в следующем эксперименте.

В два фарфоровых стакана объемом 250 мл загружались порошкообразный оксид никеля Ni_2O_3 и нефтяной кокс. Первый стакан загружался на одну треть коксом и еще на треть оксидом никеля. Второй стакан загружался на одну треть оксидом никеля, на треть нефтяным коксом, закупоривался обмазкой, накрывался листом асбеста и переворачивался вверх дном, как показано на рис. 1. В обоих стаканах оксид никеля оказывался сверху кокса, но во втором случае находился под «куполом», удерживающим газообразные продукты реакции, выходящие, таким образом, только снизу реакционной зоны.

Затем стаканы помещались в муфельную печь, нагревались до температуры $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживались в течение 2 ч. После охлаждения стаканов и выгрузки шихты выяснилось, что результаты восстановления совершенно различны:

- в первом стакане оксид никеля лишь слегка спекся, но не восстановился;
- во втором стакане оксид никеля полностью восстановился до металла, образовавшегося, к тому же, не в виде порошка, а в виде плотного слитка; анализ металла показал, что в нем содержится 99,3% никеля (рис. 3).

Отличие условий проведения опыта во втором стакане заключается лишь в расположении выхода газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, так что восстановление, несомненно, протекает с участием газообразного

компонента, удерживаемого под «куполом». На основании эксперимента макромеханизм прямого восстановления можно представить следующим образом.

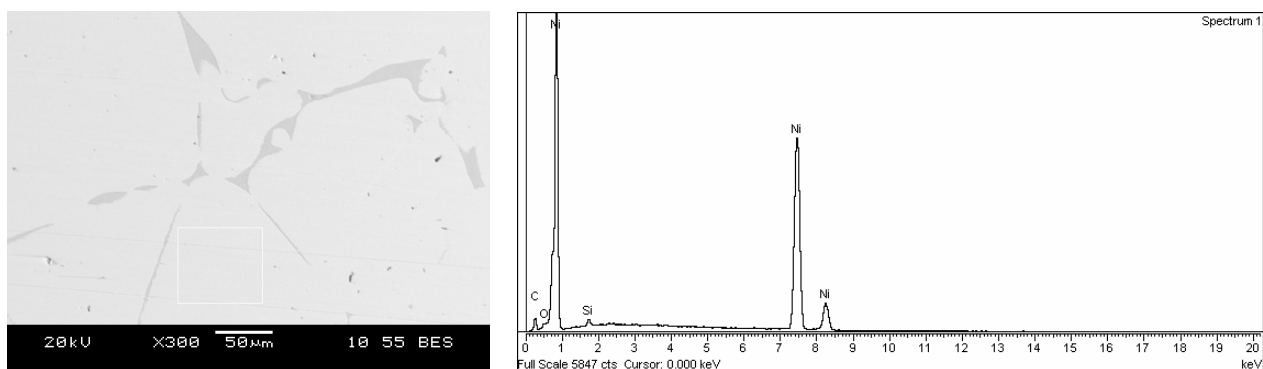


Рис. 3. Результаты микроспектрального анализа никеля, восстановленного из оксида Ni_2O_3 (точка проведения анализа и энергетический спектр)

При повышении температуры водород, выделяющийся из нефтяного кокса и образующийся из влаги шихты, взаимодействует с оксидом металла по реакции $\text{MeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2\text{O}$. Пары воды реагируют с углеродом кокса $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$, регенерируя водород, который вновь реагирует с оксидом и опять транспортирует кислород к углероду, при этом образующийся оксид углерода вытесняется водородом вниз. Это означает, что в куполообразном нагревательном устройстве, имеющем выход газообразных продуктов реакции снизу, карботермическое восстановление оксидов осуществляется по реакционной схеме (2) и протекает в неравновесной химической системе за счет непрерывного удаления из реакционной зоны сначала воды, взаимодействующей с углеродом, а затем оксида углерода, вытесняемого водородом вниз, то есть, водород участвует в процессе в качестве транспортера, пока не отнимет у оксида практически весь кислород.

Возможность осуществления подобных газозофазных транспортных реакций в твердофазных процессах исследовалась еще в работе Г. Шефера [1964], установившего следующие принципы протекания таких реакций:

- газозофазные транспортные реакции существенно увеличивают скорость протекания твердофазных процессов;
- газозофазные транспортные реакции значительно понижают температуру протекания твердофазных процессов.
- газозофазные транспортные реакции между твердыми веществами осуществляются даже при ничтожном содержании транспортирующего газа;
- газозофазные транспортные реакции между твердыми веществами осуществляются даже при пространственном их разделении, в связи с чем не обязательно использовать исходные вещества в стехиометрических количествах.

В то же время возможность удержания водорода в реакционной зоне и длительного его использования в качестве транспортирующего агента в процессе прямого восстановления реализуется только в куполообразном нагревательном устройстве благодаря расположению вывода газообразных продуктов ниже реакционной зоны и благодаря способности водорода, как самого легкого газа

($\gamma_{\text{H}_2} = 0,09$ г/л), заполнять предоставленный ему объем и вытеснять из этого объема вниз более тяжелые газы, прежде всего оксид углерода ($\gamma_{\text{CO}} = 1,25$ г/л).

В общем случае, если в реакторе, имеющем выход газообразных продуктов снизу, в каком-либо 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 иметь универсальное значение.

Доказательством того факта, что прямое восстановление оксидов металлов в куполообразных нагревательных устройствах протекает с участием водорода, а не оксида углерода, служат, в частности, следующие результаты:

- более высокая степень восстановления верхней части образца, находящейся под «куполом», но удаленной от твердого углерода;
- восстановление оксидов непосредственно в структуре твердых веществ;
- газофазный транспорт восстановленных металлов и низших оксидов и их сегрегация от невосстановимых примесей;
- спекание в реакционной зоне как восстановленных продуктов, так и невосстановимых примесей;
- восстановление сульфидов металлов с образованием сероводорода.

О присутствии водорода в реакционной зоне свидетельствуют также анализы газообразных продуктов, отобранных во время экспериментов из верхнего патрубка куполообразной печи-реактора. Содержание водорода в газовых пробах при восстановлении различных оксидов составляет 57–70 об. %.

Восстановление FeO и Fe₂O₃. Опыты по восстановлению оксидов железа (лабораторные реактивы «ЧДА») проведены для определения степени их металлизации в куполообразном нагревательном устройстве. В два одинаковых графитовых тигля загружены оксиды FeO и Fe₂O₃. Каждый тигель установлен в перевернутый фарфоровый стакан объемом 250 мл в засыпке из нефтяного кокса, стаканы замурованы шамотной глиной, помещены в камерную печь и нагреты в течение 3 ч до температуры 1160 °С, при которой выдержаны 2 ч.

В результате опыта FeO восстановился до железа, образовавшегося в виде слитка и глобул разного размера покрывающих внутреннюю и наружную поверхность тигля (рис. 4). В то же время из загрузки Fe₂O₃ в аналогичных условиях образовался вытянутый по вертикали слиток, продольный разрез которого показал, что его периферия представлена железом, а центральная часть сложена оксидом, в котором вкраплены сферические частицы железа (рис. 5).

Микроспектральный анализ глобулы показал, что она содержит 99,8% железа (рис. 6). Рентгенофазовый анализ глобулы показал, что железо имеет кубическую структуру с периодом решетки 2,866 Å, близким к теоретическому значению. Из опыта следует, что водород не только восстанавливает железо, но также обеспечивает его газофазный транспорт и спекание в условиях ниже температуры плавления (возможно, за счет образования летучих гидридов Fe_xH_y).

Микроспектральный анализ образца, восстановленного из Fe₂O₃, показал практически полную металлизацию его периферийной части (рис. 7). Распро-

странение металлизации вглубь оксида можно объяснить диффузионным восстановлением водородом, когда реакционная зона охватывает весь объем образца [Есин, Гельд, 1962].



Рис. 4. Слиток и глобулы железа, полученного при восстановлении FeO

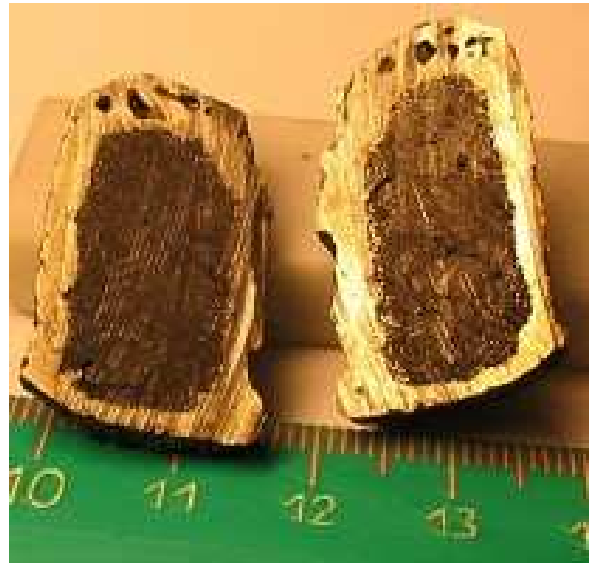


Рис. 5. Королек железа, полученного при восстановлении Fe₂O₃

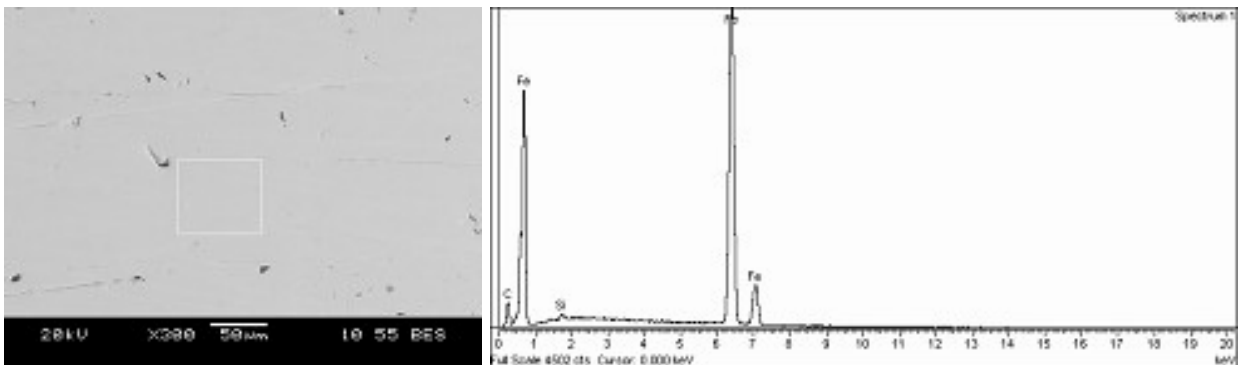


Рис. 6. Результаты микроспектрального анализа глобулы железа, восстановленного из FeO (точка проведения анализа и энергетический спектр)

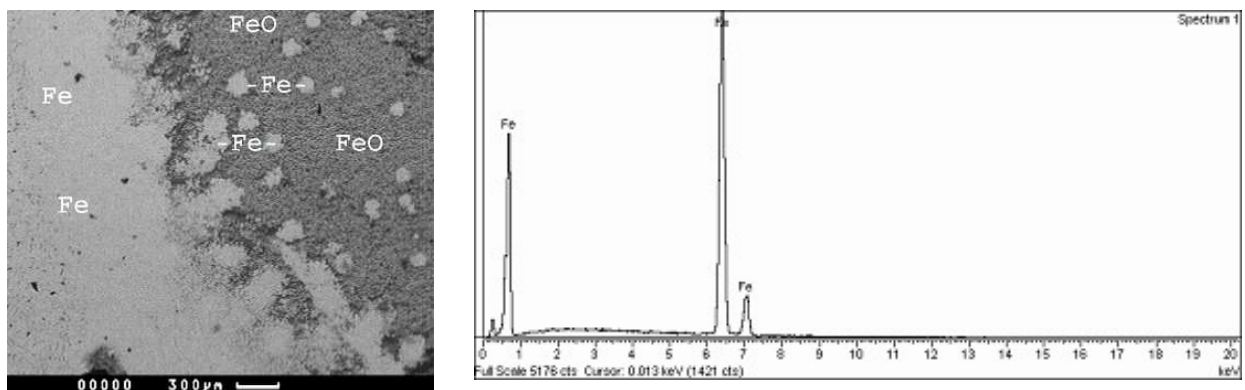


Рис. 7. Распространение восстановительного процесса в оксиде железа Fe₂O₃ и энергетический спектр металлизированной фазы

Восстановление железорудного концентрата. В верхнюю половину перевернутого молибденового стакана объемом 75 мл загружен суперконцентрат, содержащий: Fe_3O_4 – 99,0%, SiO_2 – 0,48%, в нижнюю – нефтяной кокс, а между слоями концентрата и кокса помещена картонная прокладка. Стакан замурован шамотной глиной, помещен в засыпке из кокса в графитовый тигель, установленный в камерную печь, нагрет до температуры 1160 °С и выдержан 4 ч.

В результате опыта получен образец, металлизированный в верхней части, находившейся под «куполлом» (не в контакте с нефтяным коксом), и содержащий включения металла в нижней части (рис. 8). Это означает, что восстановление распространяется по всему объему концентрата, однако концентрация водорода выше под «куполлом». Микроспектральный анализ образца показал практически полную металлизацию его верхней части (рис. 9).



Рис. 8. Железорудный суперконцентрат после прямого восстановления, которое интенсивнее протекает в верхней части куполообразного устройства

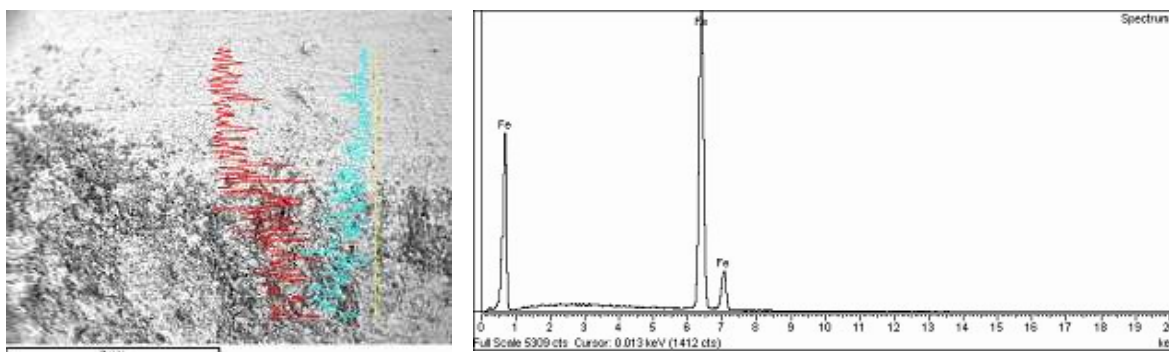


Рис. 9. Распространение металлизации (белый цвет) в железорудном суперконцентрате и энергетический спектр металлизированной части

Восстановление железной руды и хвостов. В верхнюю половину перевернутого фарфорового стакана объемом 250 мл загружена измельченная (–5 мм) руда, содержащая 39,7% Fe, в нижнюю – нефтяной кокс, а между слоями руды и кокса расположена углеграфитовая ткань. Стакан замурован шамотной глиной, помещен в камерную печь и нагрет в течение 3 ч до температуры 1300 °С, при которой выдержан 2 ч. В результате опыта получен спеченный образец,

разделенный по вертикали на две части (рис. 10 а): верхнюю магнитную (66,8% Fe) и нижнюю шламовую (4,6% Fe).

При восстановлении в аналогичных условиях хвостов обогащения руды, содержащих 18,5% Fe, также получен спеченный образец, разделенный на верхнюю магнитную и нижнюю шламовую части (рис. 10 б – вертикальный разрез).

Обогащение железом верхней части каждого образца показывает возможность газозафазного транспорта и сегрегации железа от нерудных оксидов.



Рис. 10. Сегрегация железа от нерудных оксидов при восстановлении железной руды (а) и хвостов обогащения (б). На верхней части каждого образца удерживается магнит

Восстановление кусковой руды. В перевернутый фарфоровый стакан объемом 250 мл загружены в засыпке из нефтяного кокса куски железистого кварцита, завернутые в углеграфитовую ткань; стакан замурован шамотной глиной, помещен в камерную печь, нагрет до температуры 1160 °С и выдержан 2 ч.

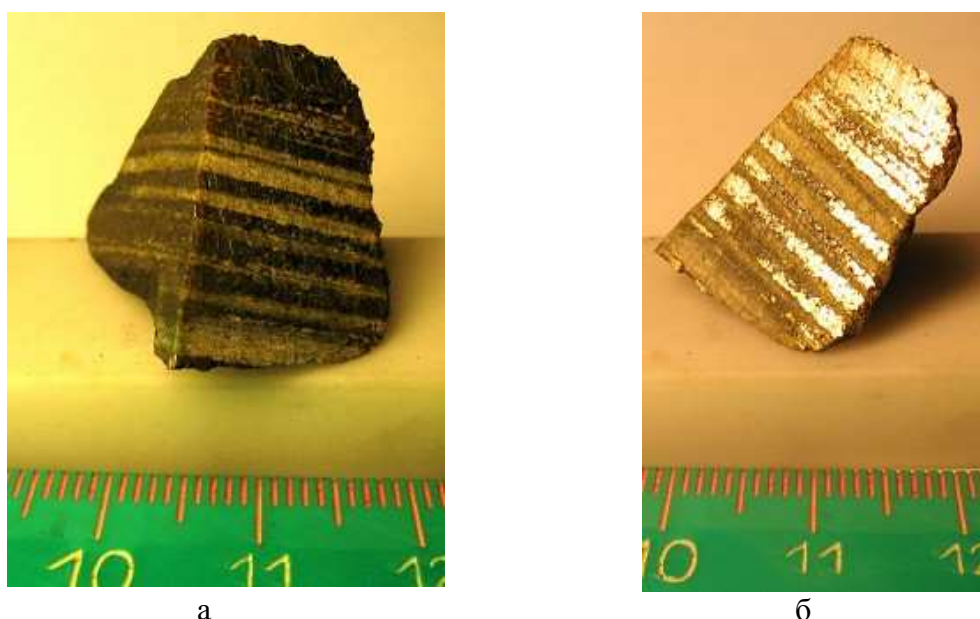


Рис. 11. Восстановление магнетита до железа непосредственно в кусковой руде: а – видны белые полосы кварца, б – видны блестящие полосы железа

Железистый кварцит имеет тонкополосчатое строение – полосы магнетита чередуются с полосами кварца и силикатов. В результате опыта магнетит восстановился до железа, а минеральная фаза внешне не изменилась (рис. 11 а, б).

Микроспектральный анализ образца показал, что магнетит восстановился не только в выраженных полосах (рис. 12), но и в структуре минералов (рис. 13).

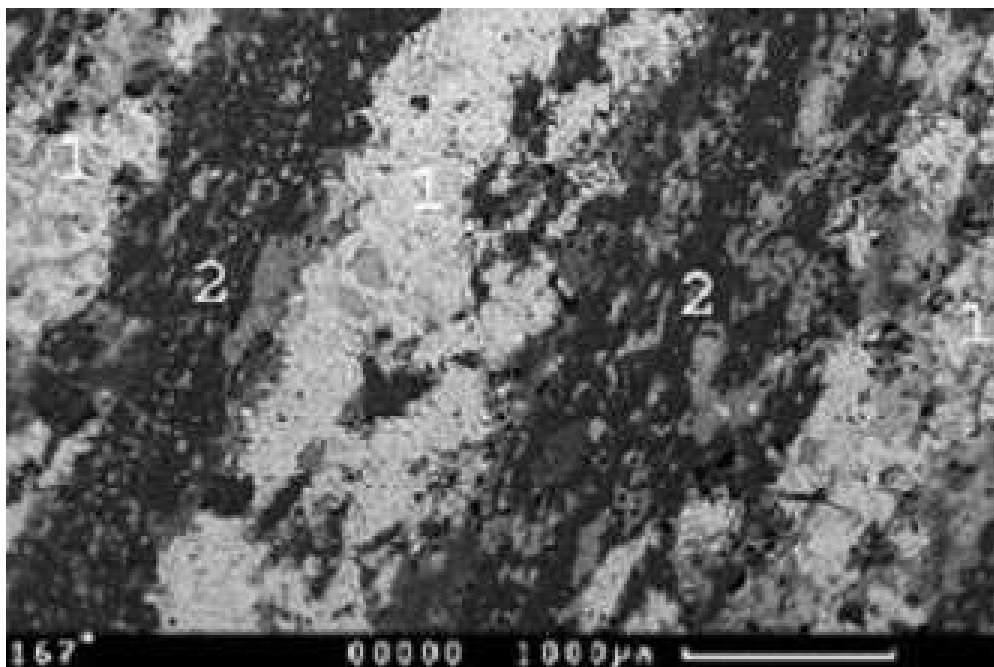


Рис. 12. Восстановление магнетита в кварците: 1 – железо, 2 – кварц и силикаты

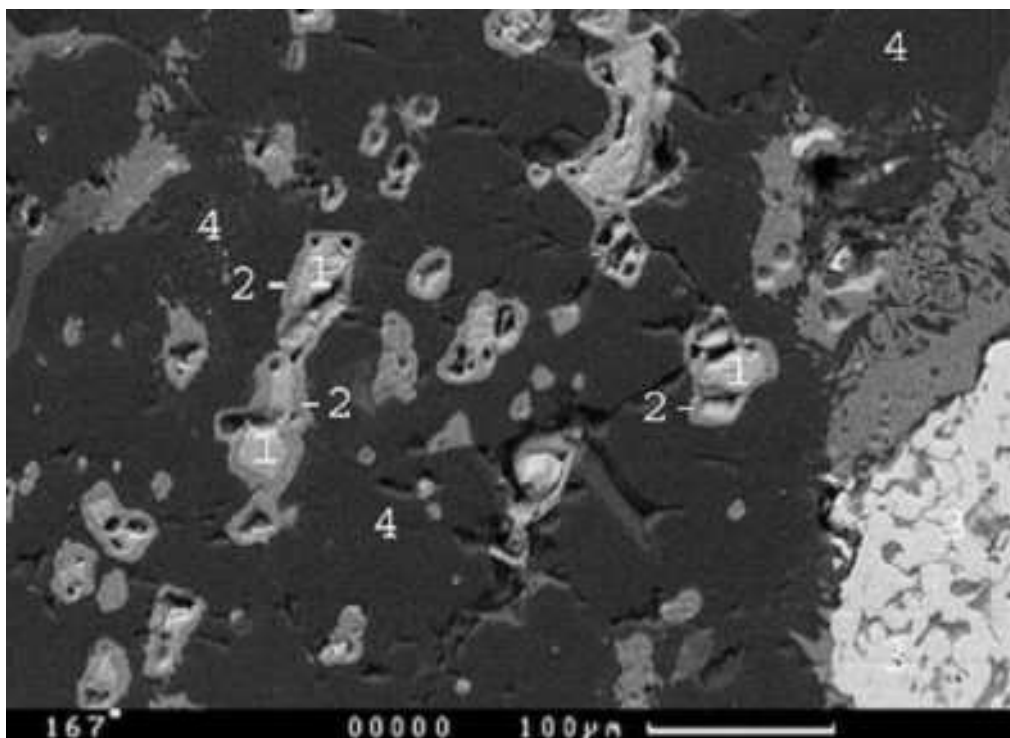


Рис. 13. Распространение восстановительного процесса в минеральной фазе: 1– железо внутри магнетита, 2 – магнетит, 3 – полоса железа, 4 – кварц и силикаты

Микроспектральный анализ образца показал также, что магнетит в выраженных полосах полностью восстановился до железа (рис. 14).

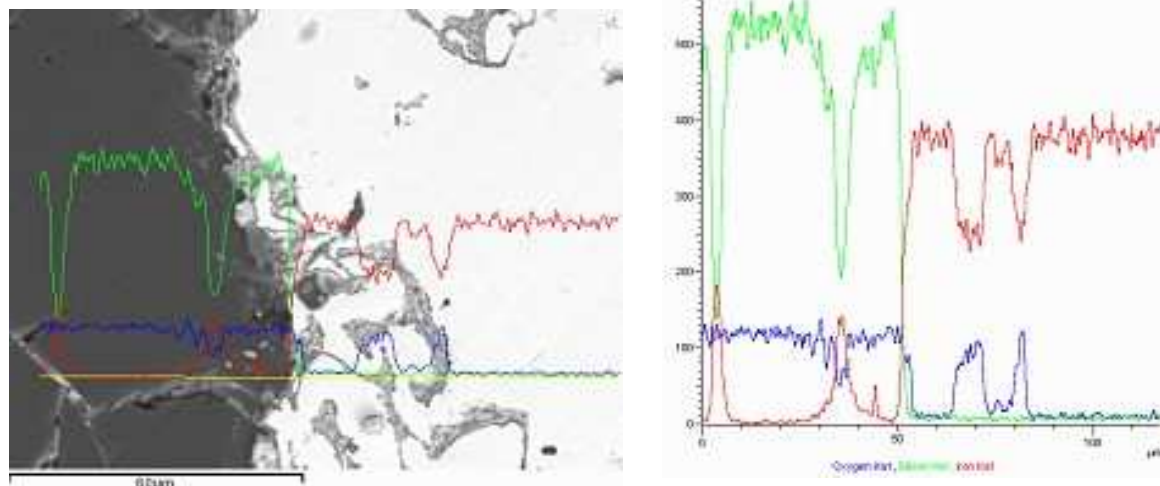
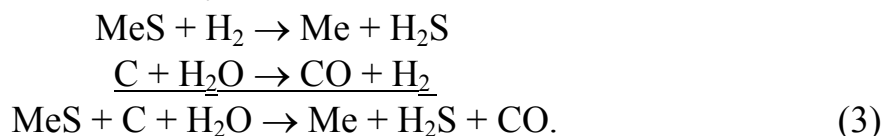


Рис. 14. Распределение железа, кремния и кислорода в минеральной (темная) и металлизированной (светлая) фазах показывает, что произошло полное восстановление магнетита – линии кислорода и кремния в светлой фазе находятся на нулевой отметке

Восстановление пиритного концентрата. Поскольку прямое восстановление сульфидов металлов протекает за счет газофазных реакций с участием водорода в качестве агента, транспортирующего серу, очевидно, что водород не регенерируется углеродом, а выводится из реакционной зоны в виде сероводорода, так что восстановление осуществляется не полностью по схеме



В верхнюю половину перевернутого фарфорового стакана объемом 250 мл загружен пиритный концентрат состава (мас. %): Fe – 32,34, Cu – 3,66, S – 40,54, SiO₂ – 9,02, Al₂O₃ – 0,68, CaO – 0,50, MgO – 0,01, в нижнюю – нефтяной кокс, а между концентратом и коксом расположена картонная прокладка. Стакан замурован шамотной глиной, помещен в камерную печь, нагрет до температуры 1160 °С и выдержан 4 ч (в процессе восстановления из рабочего пространства печи выделялся сероводород).

В результате опыта получен спеченный образец, химический анализ которого показал содержание (мас. %): Cu – 4,6, Fe – 41,9, S – 28,7, то есть, из концентрата извлечено свыше 25% серы. Микроспектральный анализ образца показал обеднение концентрата серой с восстановлением пирита до троилита (рис. 15).

Восстановление ильменитового концентрата. В верхнюю половину перевернутого молибденового стакана объемом 125 мл загружен концентрат, содержащий (мас. %): TiO₂ – 61,50, Fe₂O₃ – 22,64, FeO – 7,65, SiO₂ – 2,08, MgO – 0,61, Al₂O₃ – 1,28, MnO – 0,55, Cr₂O₃ – 0,03, V₂O₅ – 0,23, – ZrO₂ – 0,16, P₂O₅ – 0,63, в нижнюю – нефтяной кокс, между концентратом и коксом помещена картонная прокладка. Стакан замурован шамотной глиной, помещен в засыпке из

кокса в графитовый тигель, который установлен в вертикальную графитотрубчатую печь, нагрет до температуры 1600 °С и выдержан 3 ч.

В результате опыта получен спеченный образец, анализ минерального состава которого показал следующие результаты: 3–5% – Fe_{мет} (корольки металлического железа, расположенные по всему образцу; 70% – Ti₂O₃ (крупные округлые зерна, которые можно отделить от общей массы); 25% – FeTiO₃ (не восстановленный ильменит); 1–3% – стекловидная фаза. Микроспектральный анализ образца показал наличие следующих компонентов (рис. 16): 1 – Fe (белый), 2 – Ti₂O₃ (серый), 3 – FeTiO₃ (светлый), 4 – SiO₂ (черный).

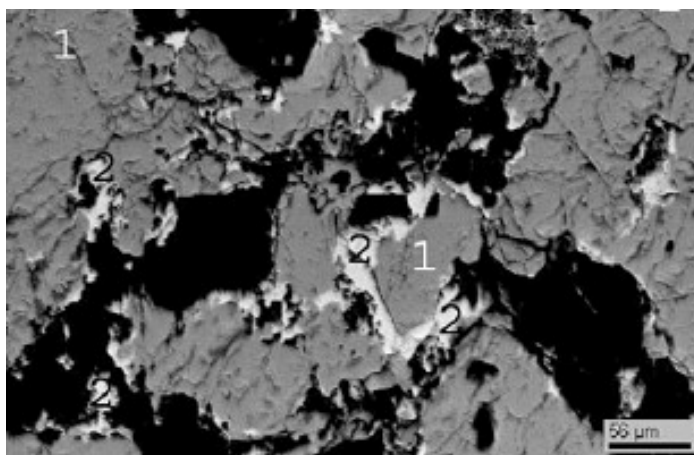


Рис. 15. Восстановительные преобразования в пиритном концентрате: 1 – пирит FeS₂, 2 – троилит FeS

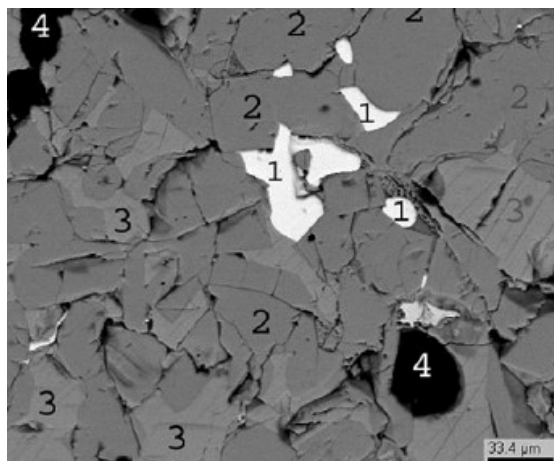


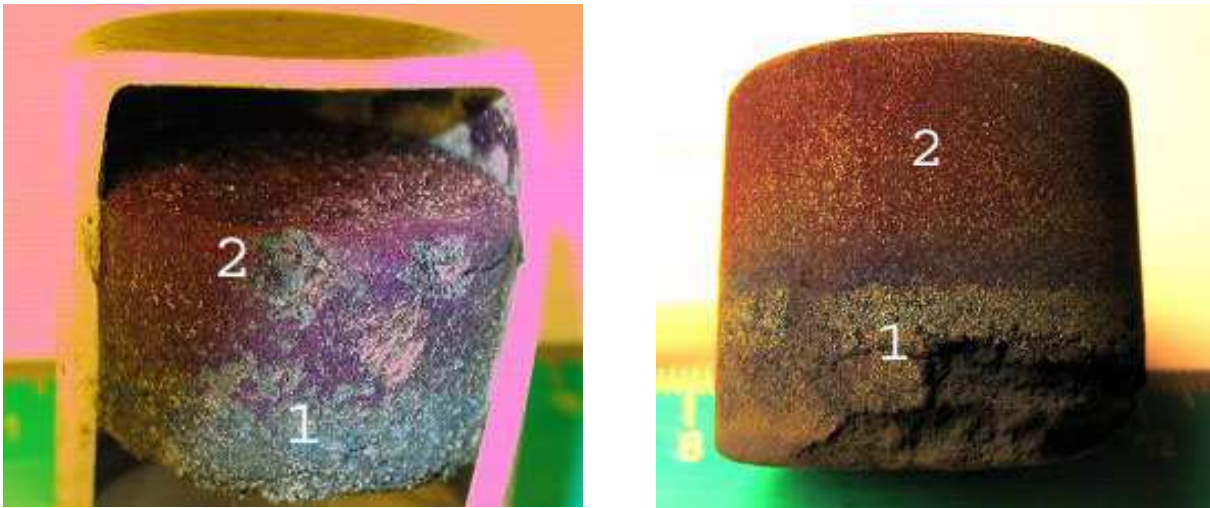
Рис. 16. Восстановительные преобразования в ильменитовом концентрате: 1 – Fe, 2 – Ti₂O₃, 3 – FeTiO₃, 4 – SiO₂

Восстановление WO₃ и CaWO₄. Восстановление оксидов вольфрама весьма наглядно, поскольку они окрашены в различные цвета, и степень восстановления можно легко определить визуально: WO₃ – лимонно-желтый, WO_{2,90} – фиолетово-синий, WO_{2,72} – фиолетово-красный, WO₂ – коричнево-бурый.

В верхнюю треть перевернутого фарфорового стакана объемом 50 мл загружен оксид WO₃, в нижнюю часть – нефтяной кокс, между слоями оксида и кокса проложена углеграфитовая ткань. Стакан с загрузкой помещен в засыпку из карбида кремния в фарфоровый стакан объемом 400 мл, нагрет до температуры 870 °С и выдержан в течение 1 ч.

В результате эксперимента оксид WO₃ разделился по высоте на два слоя разного цвета. Нижний – фиолетово-синий WO_{2,90} – менее восстановленный, и верхний – фиолетово-красный WO_{2,72} – более восстановленный, хотя верх образца не контактировал с нефтяным коксом (рис 17 а).

При увеличении температуры опыта до 950 °С и выдержки до 2 ч, оксид WO₃ разделился по высоте на два слоя разного цвета. Но если нижний слой опять оказался фиолетово-синий WO_{2,90}, то верхний слой в этом опыте был уже коричнево-бурый WO₂, то есть, еще более восстановленный, несмотря на то, что этот слой находился дальше от углерода (рис. 17 б). Это означает, что концентрация водорода выше в верхней части реактора – под «куполом».



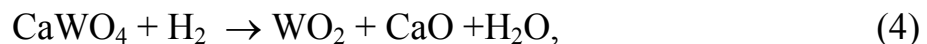
а

б

Рис. 17. Результат восстановления лимонно-желтого WO_3 в куполообразном устройстве.
 а – нижний слой (1) фиолетово-синий $WO_{2,90}$, верхний слой (2) фиолетово-красный $WO_{2,72}$,
 б – нижний слой (1) фиолетово-синий $WO_{2,90}$, верхний слой (2) коричнево-бурый WO_2

Известно, что для вскрытия шеелита $CaWO_4$ применяется сложный многоступенчатый процесс. Однако плотность шеелита составляет $5,8\text{--}6,2\text{ г/см}^3$, тогда как плотность WO_3 равна $7,23\text{ г/см}^3$, а WO_2 – $12,11\text{ г/см}^3$. С помощью избирательного восстановления $CaWO_4$ можно извлечь WO_2 из полученного продукта известными гравитационными и флотационными технологиями.

В верхнюю треть перевернутого фарфорового стакана объемом 250 мл загружен шеелитовый концентрат, содержащий $CaWO_4$ – 68%, SiO_2 – 12%, Al_2O_3 – 4%, в нижнюю – нефтяной кокс, а между слоями концентрата и кокса проложена углеграфитовая ткань. Стакан замурован огнеупорной массой, помещен в муфельную печь, нагрет до температуры $1050\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2,5 ч и выдержан 2,5 ч. В результате опыта получен спеченный образец, разделенный по высоте на три части: коричневый верх, состоящий из WO_2 , коричневатая нижняя часть, содержащая WO_2 , и белая середина, состоящая из Al_2O_3 , SiO_2 , CaO . Восстановление шеелита протекает по всему объему концентрата по реакции

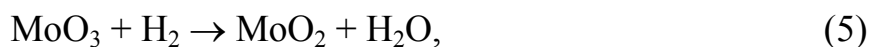


при этом значительная часть WO_2 сегрегируется в верхней части образца.

Восстановление MoO_3 . Известно, что переработка молибденитового огарка, обычно содержащего MoO_3 – 80–89%, SiO_2 – 7–12%, сводится к его выщелачиванию раствором аммиака и последующему выделению молибдата аммония. Однако удельный вес MoO_3 равен $4,69\text{ г/см}^3$, а MoO_2 – $6,47\text{ г/см}^3$, следовательно, при избирательном восстановлении MoO_3 до MoO_2 непосредственно в огарке, полученный продукт можно разделить гравитационным обогащением.

В верхнюю половину перевернутого фарфорового стакана объемом 250 мл загружен огарок, содержащий MoO_3 – 85%, SiO_2 – 12%, в нижнюю – нефтяной кокс, а между слоями огарка и кокса расположена углеграфитовая ткань. Перевернутый стакан помещен в засыпке из карбида кремния в фарфоровый стакан большего размера, который установлен в муфельную печь.

Поскольку MoO_3 плавится при температуре $795\text{ }^\circ\text{C}$, в опыте шихта нагревалась до температуры $800\text{ }^\circ\text{C}$, точнее, загрузка при нагреве $350\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ находилась в течение 1,5 ч. В результате опыта получен спеченный образец, разделенный на два слоя: верхний коричневый MoO_2 и нижний шламовый слой серого цвета. Восстановление MoO_3 протекает по всему объему огарка по реакции



при этом значительная часть MoO_2 сегрегируется в верхней части образца.

Восстановление Cr_2O_3 . В верхнюю половину перевернутого молибденового стакана объемом 50 мл загружен оксид Cr_2O_3 , в нижнюю – нефтяной кокс, между слоями оксида и кокса помещена прокладка. Стакан замурован шамотной глиной, помещен в засыпке из кокса в графитовый тигель, который установлен в вертикальную графитотрубчатую печь, нагрет до температуры $1800\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержан 2,5 ч.

В результате эксперимента Cr_2O_3 восстановился до металла, плавившегося по мере восстановления при температуре $1800\text{ }^\circ\text{C}$. В процессе плавления хрома, вероятно в результате образования эвтектики, расплавился также и молибденовый стакан и образовался хромово-молибденовый сплав. Микроспектральный анализ полученного сплава показал, что металлическая фаза неоднородна по составу, содержание хрома в ней находится в пределах $41,75\text{--}80,73\%$ (рис. 18).

Результат опыта подтверждают мнение А.А. Байкова [1926], что прямое восстановление Cr_2O_3 легче осуществляется по схеме с использованием регенерированного водорода, а не оксида углерода.

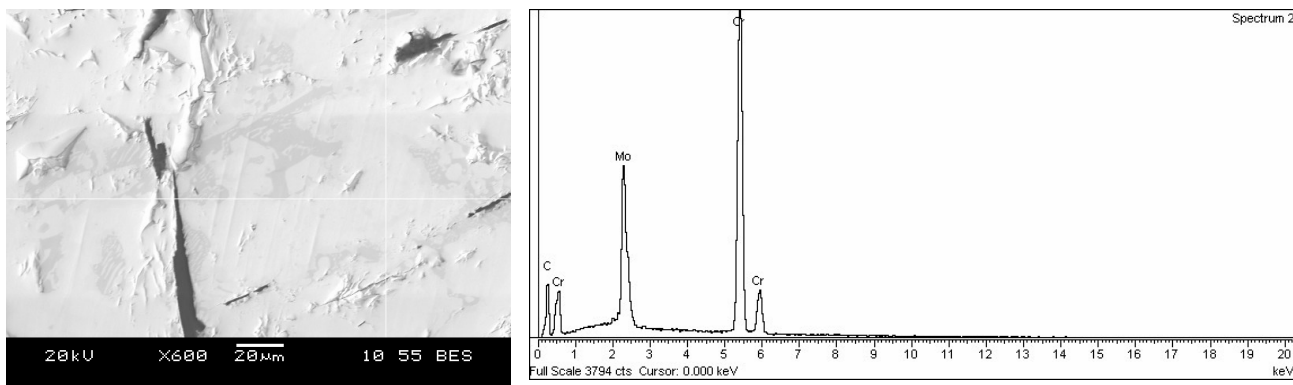


Рис. 18. Результаты микроспектрального анализа металла, полученного при восстановлении Cr_2O_3 (точка проведения анализа и энергетический спектр)

Восстановление Fe_2O_3 в структуре твердых веществ. Поскольку прямое восстановление руды сопровождается сегрегацией восстановленного железа от нерудных оксидов, то можно очистить эти оксиды (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3) от примесей Fe_2O_3 . Этот вопрос является актуальным, так как перечисленные оксиды составляют основу технической керамики, а их чистота является показателем качества. Известно, например, что огнеупоры из оксида магнезия, содержат Fe_2O_3 , придающий им коричнево-ржавый цвет. Известно также, что для удаления Fe_2O_3 из природного песка с целью получения стекольного сырья применяется комплекс методов (промывка, химическое воздействие, оттирка, флотация,

флотаоттирка, магнитная сепарация), который позволяет удалить из исходного песка менее 90% оксида железа.

Термообработка в куполообразном устройстве на засыпке из нефтяного кокса при температурах 700–1200 °С как керамики (периклаз, магнезит, электрокорунд, фарфор), так и минерального сырья (слюда, нефрит, кварцевый песок), позволяет не только полностью восстановить оксиды железа и придать образцам белизну, но и удалить железо из структуры твердых веществ.

Восстановительному обжигу в куполообразном устройстве при температуре 1130 °С подвергались куски периклазового огнеупора, имеющие коричневый цвет. В результате опыта образцы периклаза обесцветились и приобрели белизну, так как Fe_2O_3 восстановился до железа. На рис. 19 показаны белые куски периклаза (справа контрольный образец).

Восстановительному обжигу в разных условиях подвергались коричневые куски периклаза, на рис. 20 показаны результаты этих опытов:

- 1) крайний слева – исходный образец периклаза коричневого цвета;
- 2) второй слева – образец после обжига с нефтяным коксом в куполообразном устройстве при температуре 1100 °С в течение 1 ч;
- 3) второй справа – образец после аналогичного обжига при 1200 °С;
- 4) крайний справа – образец после обжига при 1250 °С, но в течение 2 ч.

В двух последних случаях произошло не только восстановление железа, но даже газоплотнение периклаза пиролитическим графитом, что доказывает возможность транспорта углерода в структуру восстанавливаемого вещества.



Рис. 19. Образцы периклаза (слева), очищенные от оксидов железа



Рис. 20. Образцы периклаза (справа), газоплотненные пиролитическим графитом

Восстановительному обжигу в куполообразном устройстве при температуре 980 °С подвергался магнезиальный кирпич состава (мас. %): MgO – 94, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ – 2,3. Сравнительно низкая продолжительность нагрева привела к восстановлению оксидов железа только в верхней части образца, которая находилась под «куполлом», а не в контакте с углеродом. Также произошло удаление основной массы восстановленного железа, которого в белой части образца оказалось уже не 2,3%, а только 0,1%. По-видимому, транспорт железа сквозь структуру твердого вещества осуществляется в виде газообразных соединений – гидридов или гидрооксидов.

Восстановление SiO_2 . Опыт по восстановлению диоксида кремния проведен в куполообразной печи-реакторе с нагревателем из карбида кремния (см. рис. 2) для определения возможности снижения температуры процесса. Шихта – кварцевый песок и нефтяной кокс в соотношении $\text{SiO}_2:\text{C} = 2:1$ – расположена концентрически вокруг нагревателя. В результате опыта длительностью 40 мин и максимальной температурой 1230°C на поверхности нагревателя образовалась шуба зеленоватого цвета. Рентгенофазовый анализ образца показал, что он представляет смесь гексагонального и кубического карбида кремния (рис. 21).

Восстановление B_2O_3 . Опыт по восстановлению оксида бора проведен в куполообразной печи-реакторе с нагревателем из карбида кремния. Шихта – смесь борной кислоты H_3BO_3 и нефтяного кокса – расположена концентрически вокруг нагревателя. Так как температура плавления B_2O_3 составляет 294°C , максимальная температура в печи достигала 330°C . Этой температуры недостаточно для протекания реакции $\text{H}_2\text{O}+\text{C}\rightarrow\text{H}_2+\text{CO}$, но вполне достаточно для выделения водорода из нефтяного кокса. В результате эксперимента длительностью 1 ч 40 мин получен спеченный образец, внешняя поверхность которого покрыта черными и серыми кристаллами. Рентгенофазовый анализ кристаллов показал, что они представляют смесь карбидов бора B_4C , B_8C и B_{25}C , а также кристаллы металлического бора (рис. 22).

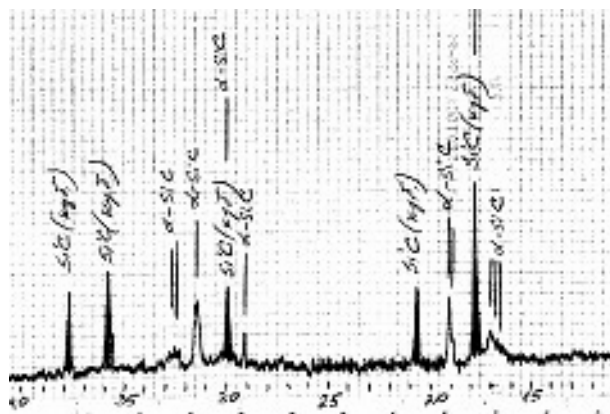


Рис. 21. Рентгенограмма кристаллов SiC , полученных при восстановлении SiO_2 при температуре 1230°C

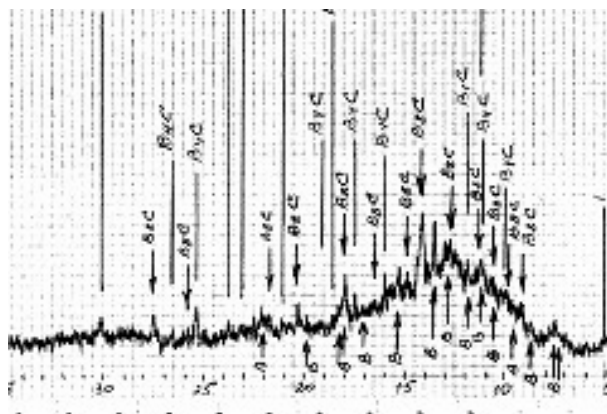


Рис. 22. Рентгенограмма кристаллов карбида бора и металлического бора, полученных при восстановлении H_3BO_3 при 330°C

Восстановление TiO_2 . Опыты по восстановлению диоксида титана проведены и в куполообразной печи-реакторе с нагревателем из карбида кремния, и в перевернутом молибденовом стакане. В первом случае шихта – диоксид титана и нефтяной кокс – расположена концентрически вокруг нагревателя. В результате опыта длительностью 47 мин и максимальной температурой 1280°C получен аморфный спек черного цвета. Рентгенофазовый анализ образца показал наличие включений карбида титана TiC и металлического титана (рис. 23).

Во втором случае в верхнюю половину перевернутого молибденового стакана объемом 125 мл загружен оксид TiO_2 , в нижнюю – нефтяной кокс, между слоями оксида и кокса помещена картонная прокладка. Стакан замураван шамотной глиной, помещен в засыпке из кокса в графитовый тигель, который ус-

тановлен в вертикальную графитотрубчатую печь, нагрет до температуры 1600 °С и выдержан 3 ч. В результате опыта получен спеченный образец, микроспектральный анализ которого показал наличие карбида титана TiC (рис. 24).

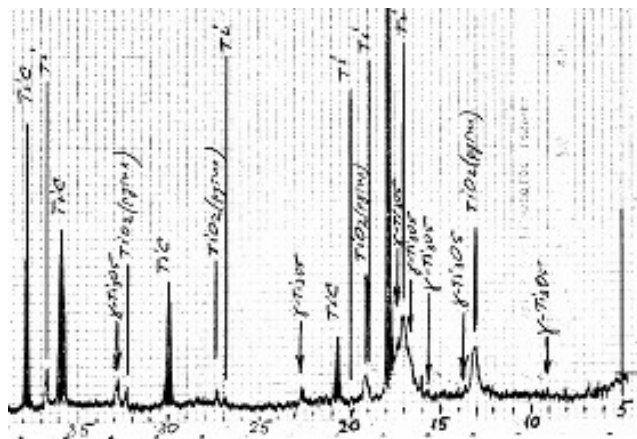


Рис. 23. Рентгенограмма карбида титана TiC и металлического титана, полученных при восстановлении TiO₂ при 1280 °С

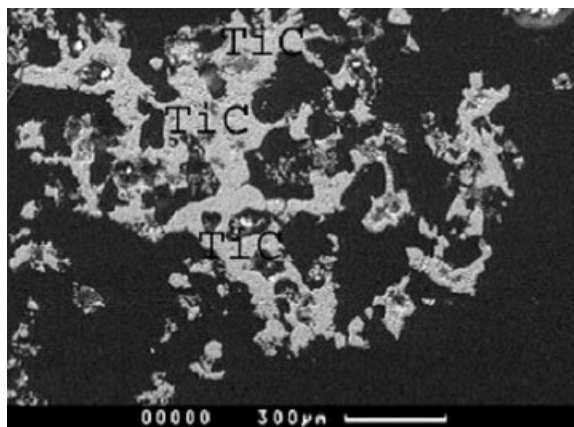


Рис. 24. Карбид титана TiC, полученный при восстановлении TiO₂ при 1600 °С

Восстановление ZrO₂. Опыты по восстановлению диоксида циркония проведены и в куполообразной печи-реакторе с нагревателем из карбида кремния, и в перевернутом фарфоровом стакане. В первом случае шихта – диоксид циркония и нефтяной кокс в соотношении ZrO₂:C = 2:1 – расположена концентрически вокруг нагревателя. В результате опыта длительностью 64 мин и максимальной температурой 1280 °С получен аморфный спек серого цвета. Рентгенофазовый анализ образца показал наличие включений карбида циркония ZrC_{0,7} и металлического циркония (рис. 25). Во втором случае в верхнюю половину стакана объемом 250 мл загружен оксид ZrO₂, а в нижнюю – нефтяной кокс, отделенный картоном. Стакан замурован глиной, нагрет в камерной печи до температуры 1400 °С и выдержан 2 ч. Микроспектральный анализ полученного образца показал наличие включений карбида циркония ZrC_{0,7} (рис. 26).

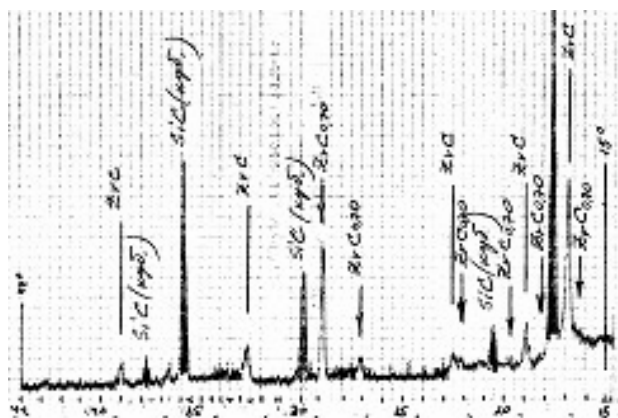
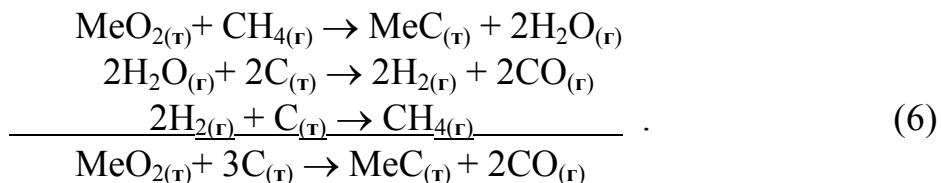


Рис. 25. Рентгенограмма карбида циркония ZrC_{0,7} и металлического Zr, полученных при восстановлении ZrO₂ при 1280 °С

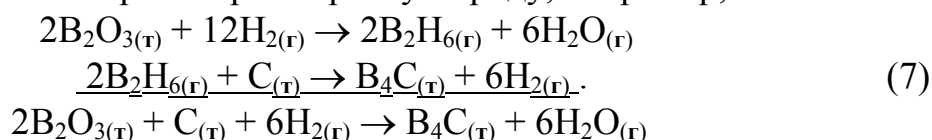


Рис. 26. Карбид циркония ZrC_{0,7}, полученный при восстановлении ZrO₂ при 1280 °С (1 – ZrC_{0,7}, 2 – ZrO₂)

Эксперименты по прямому восстановлению SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 в куполообразных нагревательных устройствах при относительно низких температурах подтвердили ведущую роль в этом процессе газообразных соединений. Образование карбидов кремния, титана и циркония в условиях восстановительной атмосферы водорода в печи-реакторе может быть представлено в виде последовательно повторяющегося цикла химических реакций:



Если основную роль в таком процессе играет метан, то реакция образования карбидов в твердом виде относится к типу 3 класса III. Водород при этом способствует газификации углерода, а оксид углерода является побочным продуктом процесса. Что касается восстановления оксида бора, то наличие в образце карбидов разного состава, как и существование целого ряда газообразных борводородов [Галактионова, 1967], позволяет предположить образование карбидов путем газофазного транспорта бора к углероду, например, по схеме



Выводы. Эксперименты по прямому восстановлению неокискованного оксидного сырья в куполообразных нагревательных устройствах при пространственном разделении оксидов металлов и углерода показали, что процесс определяется газофазными транспортными реакциями, в которых водород переносит кислород от оксида к углероду, а углерод к металлу. Прямое восстановление в таком устройстве протекает в неравновесной химической системе с непрерывной регенерацией водорода из воды и вытеснением оксида углерода вниз, что обеспечивает скорость процесса и высокую степень металлизации при низких температурах, а также восстановление оксидов по всему объему сырья, газофазный перенос и сегрегацию восстановленных металлов и низших оксидов.

2. Восстановление оксидов из расплава плавикового шпата

Методика исследований. Для восстановления оксидов из расплава плавикового шпата применяются печи, футерованные углеродистыми материалами (угольные блоки, подовая масса) или оборудованные водоохлаждаемым кожухом (кессонированный или орошаемый) с возможностью образования гарниссажа. В ванну печи загружается плавиковый шпат (CaF_2), плавится открытой дугой ($T_{\text{пл}} = 1418^\circ\text{C}$) и в руднотермическом режиме доводится до жидкотекучего состояния с температурой расплава $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$. Затем в расплав загружается неокискованное оксидное сырье, при этом оксиды металлов растворяются в расплаве «как сахар в горячей воде» – определение Ч. Холла, характеризующее растворение глинозема в криолите [Федотьев, Ильинский, 1936].

В последнюю очередь загружается твердый углеродистый восстановитель, который плавает на поверхности расплава и непосредственно взаимодействует с оксидом металла, растворенным в расплаве, по схеме $\text{T} + \text{Ж}$, при этом восста-

новленный металл опускается на подину печи, а образующийся оксид углерода покидает расплав и сгорает над расплавом и в газоходе (рис. 27).

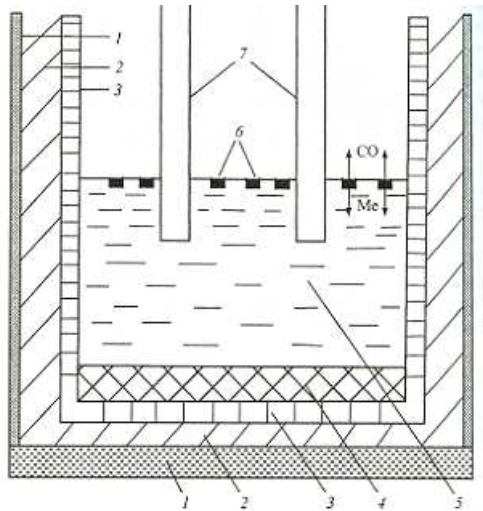
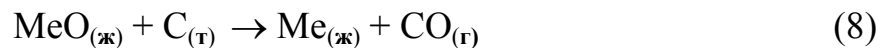


Рис. 27. Схема процесса восстановления твердым углеродом оксида металла, растворенного в расплаве плавикового шпата, в руднотермической печи.

1 – металлический кожух; 2 – магнезитовая футеровка; 3 – угольная футеровка; 4 – восстановленный металл на подине печи; 5 – расплав CaF₂ с растворенным оксидом металла; 6 – твердый углерод, плавающий на поверхности расплава; 7 – электроды.

Me – удаление восстановленного металла на подину, CO – сгорание оксида углерода над расплавом

Таким образом, если при взаимодействии твердых фаз в реакциях карботермического восстановления (1) и (2), относящихся к типу 6 класса III, участие газофазных реакций имеет решающее значение, то интерпретировать взаимодействие жидкого оксида металла с твердым углеродом по реакции



через газофазные реакции с участием оксида углерода и водорода совсем не обязательно – реакция (8) относится к типу 5 класса II (табл. 1) и легко идентифицируется по агрегатному состоянию участников реакции.

Для прямого карботермического восстановления оксидов металлов из расплава по реакции (8) реакционная способность восстановителя определяется прежде всего его физическими свойствами – смачиваемостью и удельной поверхностью контакта с расплавом, поэтому вместо кокса и энергетического угля можно применять анодные огарки и отработанную футеровку электролизеров. Кроме того, процесс, описываемый реакцией (8), протекает в неравновесной химической системе, из которой постоянно удаляется оксид углерода, смещая равновесие реакции в сторону образования продукта и обеспечивая полное восстановление оксидов металлов и их низкое остаточное содержание в шлаке.

В металлургической практике имеются примеры восстановления оксидов металлов при пониженных температурах путем смещения равновесия реакции за счет вывода неконденсированного продукта. Например, для реакции восстановления оксида железа водородом $\text{FeO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ изменение термодинамического потенциала при нормальном давлении рассчитывается по эмпирическому уравнению $\Delta G^\circ = 3150 - 1,85T$ кал [Есин, Гельд, 1962], которое для значения $\Delta G^\circ = 0$ дает температуру равновесия реакции 1700 К (1427 °С). Однако промышленную металлизацию железорудных окатышей водородом осуществляют при температуре менее 1100 К, смещая равновесие реакции восстановления путем отгонки паров воды из шахтной печи [Кудрявцев и др., 1987].

Для реакции восстановления оксида магния углеродом $\text{MgO} + \text{C} \leftrightarrow \text{Mg}_{\text{пар}} + \text{CO}$ изменение константы равновесия при нормальном давлении рассчитывается по

эмпирическому уравнению $\lg K_p = -34120/T + 16,60$, которое для значения $\lg K_p = 0$ дает температуру равновесия реакции 2060 К (1787 °С). Для определения температуры равновесия реакции в зависимости от парциального давления газообразных участников $Mg_{пар}$ и СО построена специальная диаграмма, из которой следует, что равновесие реакции восстановления оксида магния углеродом при парциальном давлении газообразных участников реакции в 1 мм рт. ст. наступает при 1270 °С, а при давлении в 0,1 мм рт. ст. – при 1130 °С, то есть, на 900 °С ниже, чем при давлении в 1 ат [Стрелец и др., 1952].

Изложенное относится и к восстановлению алюминия углеродом по реакции $Al_2O_{3(ж)} + 3C_{(г)} \rightarrow 2Al_{(ж)} + 3CO_{(г)}$. При нормальном давлении $\Delta G^\circ = 0$ при температуре 2300 К [Гасик и др., 1988], но это не означает, что карботермическое восстановление оксида алюминия, растворенного в расплаве плавикового шпата (криолита), по реакции (8) возможно только при температуре выше 2300 К.

Получение силикоалюминия. В патентной литературе описан способ получения силумина, включающий электролиз в расплаве криолита золы от сжигания бурых углей, содержащей 49% SiO_2 и 35% Al_2O_3 [Логонова и др., 1993].

Описанный опыт был повторен в руднотермической печи переменного тока, футерованной подовой массой, с электродами, запитанными на однофазный трансформатор ОСУ–100/05 мощностью 100 кВА. В ванну печи загрузили 50 кг криолита, расплавили и довели до жидкотекучего состояния. Затем в печь загрузили 11,5 кг перлита (–0,2 мм), имеющего состав (мас. %): SiO_2 – 75, Al_2O_3 – 16, FeO – 3. Восстановление вели при температуре 1050 °С. Напряжение низкой стороны составляло 50 В, ток электрода – 1000–1200 А.

В результате плавки было получено 0,07 кг сплава, близкого по составу к силумину (мас. %): Al – 89,0, Si – 8,7, Fe – 2,0, С – 0,3. По данным химического анализа углерод присутствует в сплаве только в виде карбида железа, а оксикарбида алюминия Al_4O_4C и Al_2OC отсутствуют. Поскольку плавка велась при температуре на 1000 °С ниже, чем расчетная температура карботермического восстановления смеси $Al_2O_3 + SiO_2$ [Гасик и др., 1988], можно полагать, что восстановление этих оксидов из расплава криолита протекает в неравновесной химической системе по реакции (8).

Опыты по низкотемпературному восстановлению оксидов кремния и алюминия из расплава плавикового шпата проведены в цехе переработки металлолома ОАО «Михайловский ГОК». Для этой цели была специально смонтирована руднотермическая печь, футерованная графитовыми пластинами и подовой массой, позволяющая загружать до 500 кг шихтовых материалов, снабженная угольными электродами (75 мм), запитанными на трансформатор ЭТПК–2000/10–7 мощностью 2000 кВА через гибкие медные шины. Напряжение низкой стороны составляло 100 В, ток электрода – 2500–3000 А.

В ванну печи загрузили 100 кг плавикового шпата, расплавили его открытой дугой и довели до температуры 1500 °С. Затем в печь загрузили 300 кг отсевов солевого шлака Думчинского отвала, содержащих (мас. %): Al_2O_3 – 22,8, SiO_2 – 15,8, Fe_2O_3 – 3,53 и 40 кг графитовых отходов. В результате плавки было получено 29,9 кг сплава, содержащего (мас. %): Si – 54,2, Fe – 24,3, Al – 4,7. Следует

отметить, что совместное восстановление оксидов железа и кремния из расплава плавикового шпата не привело к образованию силикатов железа.

Получение железа и никеля. Опытнo-промышленная плавка железной руды проведена в литейном цехе ОАО «Михайловский ГОК». Для этой цели была подготовлена дуговая электропечь ДС–6Н1 с кессонированным водоохлаждаемым кожухом. Для плавки применяли мелкую гематитовую руду, содержащую (мас. %): Fe_{общ} – 56,28, FeO – 2,78, CaO – 0,54, MgO – 0,17, SiO₂ – 12,85, S – 0,155. Восстановителем служил коксик (–10 мм), содержащий 0,54% серы.

В ванну печи загрузили 1100 кг плавикового шпата, расплавили и довели до жидкотекучего состояния; на внутренней стенке кожуха образовался гарниссаж толщиной 25–30 мм. В расплав с температурой 1550–1600 °С загрузили 1800 кг руды и 400 кг коксика. Рудные оксиды растворялись в расплаве во время загрузки, восстановление происходило на поверхности расплава, оксид углерода сгорал над расплавом, пенообразование отсутствовало. Сразу по окончании загрузки в печь шихтовых материалов плавку заморозили. В результате плавки было получено 635 кг металла, состав которого представлен в табл. 2.

Таблица 2

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

Кроме того, в шлаке содержатся следующие компоненты (мас %): MgO – 6,83, Al₂O₃ – 0,02, TiO₂ – 0,13, CaF₂ – 24,41. Наличие в шлаке оксида магния объясняется частичным растворением магнезитовой подины. Получение весьма чистого железа можно объяснить постоянным присутствием в расплаве оксидов железа, на восстановление которых расходуется и избыточный углерод, и восстановленный кремний. Очевидно, что оксид железа, растворенный в расплаве, восстанавливается кремнием, а оксид кремния – алюминием.

Все оксиды металлов по величине изменения свободной энергии образования ΔG°_{298} могут быть расположены в ряд возрастания этой величины, если в качестве единицы ее измерения принять значение, относящееся к одному молю кислорода (кДж/моль O₂). Учитывая незначительную количественную разницу между величинами ΔG°_{298} и ΔH°_{298} , для качественной характеристики сродства металлов к кислороду (прочности связи с кислородом) можно сравнивать тепловые эффекты образования оксидов ΔH°_{298} . В табл. 3, составленной по данным справочника [Кубашевский, Олкокк, 1982], представлены по возрастанию величины теплот образования оксидов, пересчитанные к одному молю кислорода.

Опираясь на данные табл. 3, можно утверждать, что каждый последующий металл в представленном ряду является восстановителем для всех предыдущих оксидов металлов. Это хорошо известно, так как на данной последовательности основаны, в частности, реакции раскисления стали и металлотермические процессы. Данные табл. 3 следует учитывать при осуществлении избирательного восстановления металлов из раствора их оксидов.

Опыты по избирательному восстановлению оксидов никеля и железа, растворенных в расплаве плавикового шпата, проведены в цехе заводских лабора-

торий ОАО «Комбинат Североникель» в однофазной руднотермической печи мощностью 40 кВА конструкции Л.М. Шалыгина, в которой вторым электродом служила ванна печи, футерованная подовой массой.

Таблица 3

Значения теплот образования оксидов металлов

Оксид металла	Теплота образования ΔH°_{298} (кДж/моль O_2)	Оксид металла	Теплота образования ΔH°_{298} (кДж/моль O_2)
Ag_2O	61,1	Cr_2O_3	753,6
CuO	310,7	Nb_2O_5	760,3
Bi_2O_3	380,6	MnO	770,4
As_2O_3	435,8	ZnO	785,5
PbO	439,2	Ta_2O_5	818,9
Sb_2O_3	472,3	SiO_2	911,0
CoO	478,1	TiO_2	945,4
NiO	481,5	Al_2O_3	1060,1
MoO_3	497,0	ZrO_2	1101,5
FeO	529,2	BaO	1107,8
SnO_2	581,1	MgO	1200,4
P_2O_5	612,5	BeO	1217,5
V_2O_5	619,6	CaO	1269,4

Целью первого опыта было полное восстановление всех входящих в состав никелевого огарка оксидов – никеля, железа, кобальта и меди. В расплав с температурой около 1500 °С, загрузили 31,5 кг огарка и 8,0 кг коксика, 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. 4, из которой следует, что оксиды из огарка восстановились практически полностью.

Таблица 4

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	–

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. В ванну печи загрузили 10 кг плавикового шпата, расплавили открытой дугой и довели до жидкотекучего состояния. Затем в печь непрерывно в течение 15 минут загрузили никелевый огарок в количестве 20,1 кг и 2,0 кг коксика. 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. 5, из которой следует, что даже при поддержании в расплаве высокой концентрации оксида никеля, часть желе-

за исходного огарка (33%) 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 получать аноды с пониженным содержанием железа.

Таблица 5

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	–	–

Получение ферромарганца. Целесообразность перехода от твердой завалки шихты к ее загрузке в предварительно наведенный жидкий шлак при производстве ферромарганца была отмечена металлургами уже давно [Хомасуридзе и др., 1986]. Что же касается перехода от дугового режима работы печи к режиму электросопротивления – с электродами, погруженными в расплав, то целесообразность такого способа получения ферромарганца была установлена в опытах по карботермическому восстановлению марганцевого сырья, растворенного в расплаве плавикового шпата [Дигонский и др., 1991, 1993].

В опытах, целью которых было максимальное извлечение марганца в сплав, применялась руднотермическая печь мощностью 100 кВА, позволяющая загружать до 100 кг шихты. В двух опытах восстанавливался передельный малофосфористый шлак (МФШ). В печь, футерованную подовой массой, загружался плавиковый шпат в количестве 50 кг, плавился открытой дугой и доводился до жидкотекучего состояния с температурой расплава 1500 °С. Затем в печь загружали 40 кг МФШ и 8 кг кокса. Продолжительность первого опыта с момента загрузки шихты – 45 мин, второго – 3 ч. Масса сплава, полученного в первой плавке, составила 16,9 кг, во второй – 18,1 кг. Химический состав (мас. %) продуктов первой и второй плавки, а также исходного МФШ приведен в табл. 6.

Таблица 6

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

Данные из табл. 6 показывают, что извлечение марганца зависит от времени: в первом опыте степень извлечения в сплав составляет 91,4%, во втором – 96,1%, но со временем возрастает улет марганца: во втором опыте марганца меньше и в сплаве и в шлаке. Железо извлекается полностью: в шлаке первого опыта на уровне следов, а в шлаке второго опыта – 0,1%.

Опытно-промышленная восстановительная плавка неокускованной марганцевой руды проведена в цехе ЭШП ОАО «Ижорские заводы» в печи РКЗ–2ФС–Н1, предназначенной для плавки флюса на основе плавикового шпата. Для проведения плавки было подготовлено 1520 кг марганцевой руды (–1,5 мм), со-

держащей 41,5% Mn, и 320 кг прокатной окалины (–1,2 мм), содержащей 72% Fe. Восстановителем служил металлургический коксик. В результате плавки было получено 850 кг сплава и 1100 кг шлака. Химический состав продуктов плавки (мас. %) представлен в табл. 7, из которой следует, что остаточное содержание MnO в шлаке доведено до 1,7% (для ферросплавных печей эта величина достигает 15–17%), а прокатная окалина восстановилась полностью.

Таблица 7

Химический состав продуктов плавки марганцевой руды (мас.%)

	Mn	Fe	P	Si	C	S	SiO ₂	MnO	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	CaF ₂
Сплав	50,9	39,0	0,41	1,9	7,2	0,004						
Шлак							18,22	1,7	0,02	16,5	24,3	31,3

В процессе плавки определялось содержание оксидов марганца и железа в расплаве. На рис. 28 показан график изменения концентраций MnO и FeO в расплаве от времени, из которого следует, что скорость восстановления MnO и FeO из расплава почти не изменяется с уменьшением их содержания в расплаве. Это означает, что карботермическое восстановление оксидов марганца и железа из расплава плавикового шпата, протекает по реакции (8) в неравновесной химической системе из которой постоянно удаляется оксид углерода, сдвигающая равновесие реакции в сторону образования продукта.

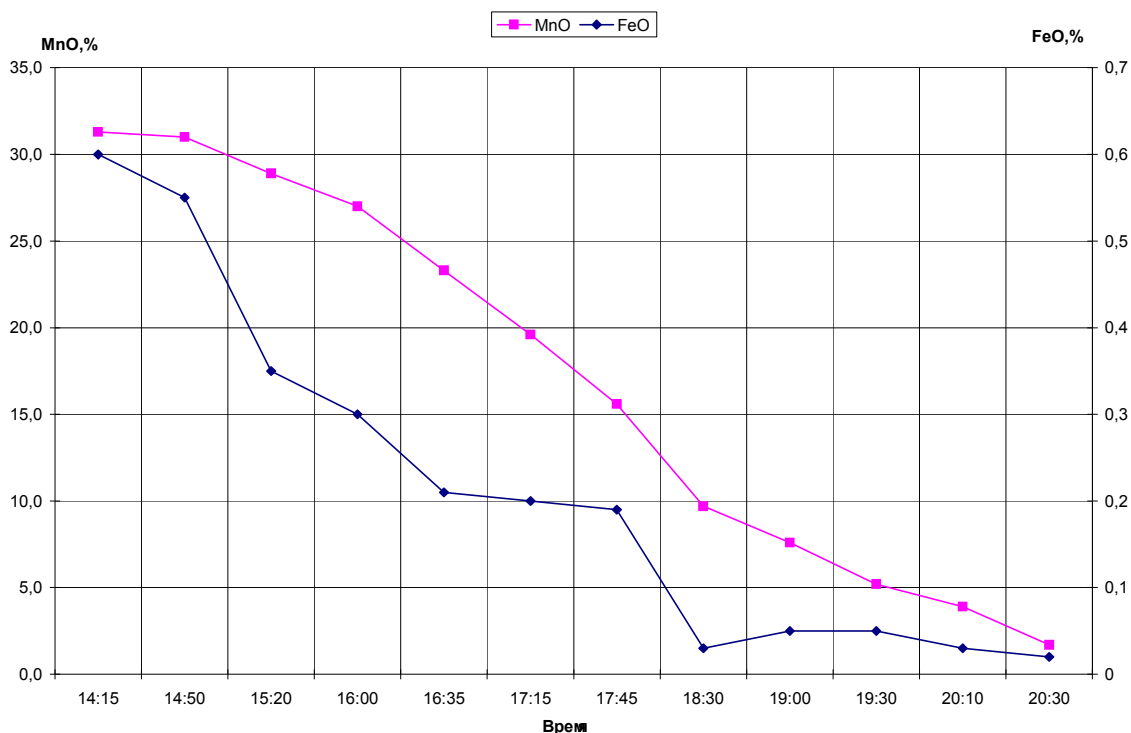


Рис. 28. Изменение содержания MnO и FeO в расплаве плавикового шпата от времени при восстановлении неокискованной марганцевой руды в печи РКЗ–2ФС–Н1. Остаточное содержание в шлаке MnO – 1,7%, FeO – 0,02%

Опытно-промышленная восстановительная плавка марганцевого концентрата проведена в шлакоплавильном цехе ОАО «Челябинский ТПЗ» в печи РКЗ–4,5ИФ–1*. Для плавки было подготовлено 12 000 кг марганцевого концентрата,

* Плавку проводили А.В. Соломахин и Н.А. Дубинин.

1000 кг плавикового шпата, 500 кг железной стружки, 1550 кг восстановителя. Химический состав шихтовых материалов (мас. %) приведен в табл. 8.

Таблица 8

Химический состав шихтовых материалов (мас. %)

	Mn	Si	Fe	Al ₂ O ₃	P	CaO	C	S	CaF ₂
Концентрат	42,5	20,0	1,2	2,0	0,17	4,1	–	0,15	–
Плавиковый шпат	–	6,0	–	–	–	–	–	–	91,0
Стружка	–	–	100	–	–	–	–	–	–
Восстановитель	–	10,0	–	–	–	–	66,0	0,3	–

В результате плавки было получено 4694 кг ферромарганца, и 1100 кг шлака. Химический состав продуктов плавки (мас. %) представлен в табл. 9.

Таблица 9

Масса и химический состав (мас. %) ферромарганца и шлака

	Mn	Fe	Si	Al	S	P	C	Ca	Масса, кг
Сплав	71,7	10,4	6,5	1,3	0,002	0,39	5,2	4,7	4694
Шлак	18,8	–	41,9	17,4	–	–	–	19,1	4900

Данные, приведенные в табл. 8 и 9, свидетельствуют, что извлечение марганца в сплав составило ~ 3550 кг или около 70%, то есть на уровне промышленных показателей. Поскольку в процессе плавки не определялось содержание марганца в шлаке, плавка была остановлена до завершения восстановления.

Получение феррохрома. Опытно-промышленная плавка неокускованной хромовой руды была проведена в цехе ЭШП ОАО «Ижорские заводы» в печи РКЗ–2ФС–Н1, предназначенной для плавки флюса на основе плавикового шпата. Для проведения плавки было подготовлено 1700 кг руды (–2,0 мм), содержащей 47,0% Cr₂O₃ и 11,9% FeO, и 400 кг металлургического кокса. Поскольку от плавки ферромарганца осталось 1100 кг шлака, имеющего состав (мас. %): SiO₂ – 18,2, MnO – 1,7, FeO – 0,02, Al₂O₃ – 16,5, CaO – 24,3, CaF₂ – 31,3, этот шлак использовали вместо плавикового шпата.

В результате плавки было получено около 780 кг углеродистого феррохрома и 1100 кг шлака. Состав полученного сплава приведен в табл. 10, а состав исходной руды и шлака приведен в табл. 11.

Таблица 10

Химический состав полученного феррохрома (мас. %)

	Cr	Fe	P	Si	Mn	C	S
Сплав	69,0	22,0	0,08	0,1	1,5	6,8	0,008

Таблица 11

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	–	11,9	–	10,0	–	–
Шлак	1,5	18,0	1,0	0,46	16,0	21,0	24,3	13,2

В процессе плавки периодически определялось содержание оксидов хрома и железа в расплаве. На рис. 29 показан график изменения концентраций Cr₂O₃ и FeO в расплаве от времени, из которого следует, что скорость восстановления Cr₂O₃ и FeO из расплава почти не изменяется при уменьшении до некоторого содержания. Остаточное содержание Cr₂O₃ в шлаке доведено до 1,5%, хотя для ферросплавных печей эта величина достигает 15–17%.

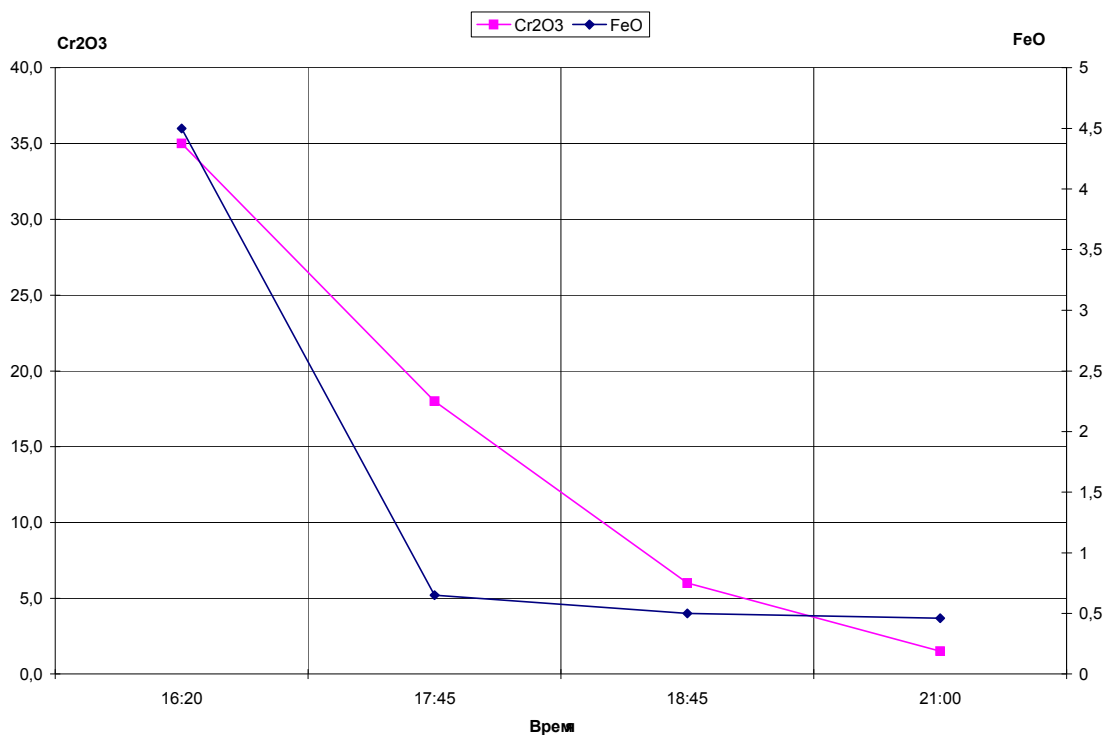


Рис. 29. Изменение содержания Cr_2O_3 и FeO в расплаве плавикового шпата от времени при восстановлении неокискованной хромовой руды в печи РКЗ–2ФС–Н1. Остаточное содержание в шлаке Cr_2O_3 – 1,5%, FeO – 0,46%

Считается, что получить низкоуглеродистый феррохром карботермическим восстановлением руды невозможно из-за образования карбидов. В то же время, расход материалов при его выплавке силикотермическим методом нельзя считать оптимальным, так как для получения 1 т феррохрома требуются 1 т кварцитов крупностью 20–80 мм и около 2 т кальцинированной извести, которые нагреваются до температуры процесса (~1800 °С) и переводятся в шлак.

Однако низкоуглеродистое железо было получено из руды (табл. 2) путем поддержания концентрации Fe_2O_3 в расплаве плавикового шпата, при этом образующиеся карбиды реагировали с оксидом железа, растворенным в расплаве.

Для проведения аналогичных опытов с хромовой рудой была изготовлена руднотермическая печь с кессонированным кожухом, установленным на магнетитовой подине, и торкретированным водоохлаждаемым сводом. Масса загружаемой шихты – 300 кг, выпуск расплава осуществляется без наклона печи за счет конструкции водоохлаждаемой летки. Максимальная температура расплава – 1600 °С, температура воды на выходе из кессона – 85 °С при подаче воды в кессон через полудюймовый штуцер [Дигонский, Дубинин, 2002].

Печь снабжена угольными электродами (75 мм), запитанными на трехфазный воздушный трансформатор ТХ–160 мощностью 160 кВА. Рабочее напряжение на электродах – 52,4 В, максимальный ток электрода – 1800 А.

Проведено десять восстановительных плавок обогащенной хромовой руды, содержащей (мас. %): Cr_2O_3 – 59,2; FeO – 14,0; Al_2O_3 – 8,7; MgO – 16,2; SiO_2 – 1,8. В табл. 12 приведены данные о массе загруженного концентрата и составе (мас. %) полученных сплава и шлака. Из табл. 12 следует, что содержание углерода в сплаве снижается с повышением остаточного содержания Cr_2O_3 в шлаке.

Таблица 12

Химический состав полученных феррохрома и шлака (мас.%)

№ п/п	Концентрация, кг	Феррохром						Шлак	
		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

Для опытно-промышленного производства углеродистого феррохрома в литейном цехе ОАО «Трансмаш» была построена установка, включающая вращающуюся трубчатую печь и дуговую электропечь ДС-6Н1, для которой специально для работы с расплавом плавикового шпата изготовили водородошаемый металлический кожух, дополнительно футерованный угольными блоками, образующими круглую ванну, с магнетитовой подиной.

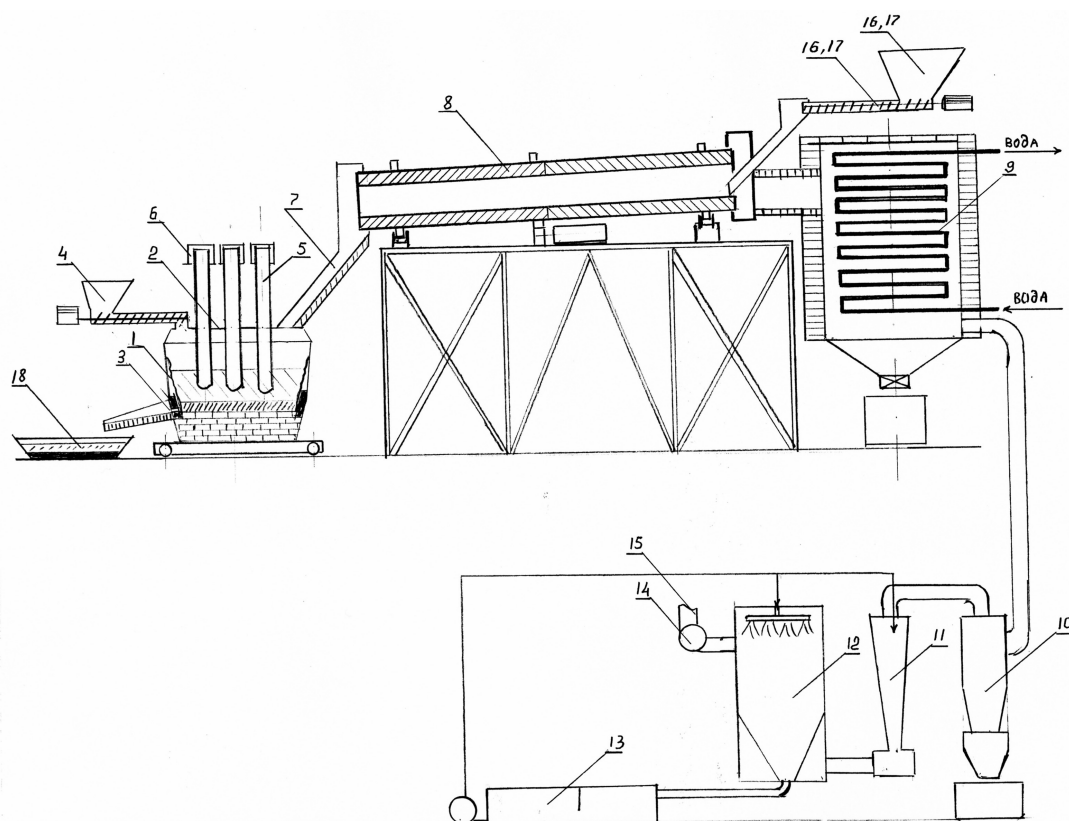


Рис. 30. Принципиальная схема опытно-промышленной установки для производства углеродистого феррохрома из неокискованной руды (пояснения в тексте)

На рис. 30 показана схема установки, где цифрами обозначены: 1 – кожух печи, 2 – водоохлаждаемый свод, 3 – устройство для выпуска металла, 4 – бункер для восстановителя с шнековым дозатором, 5 – электроды, 6 – подъемники

электродов, 7 – водоохлаждаемая течка, 8 – трубчатая печь, 9 – трубчатый рекуператор, 10 – группа мокрых циклонов для пылеочистки, 11 – труба Вентури, 12 – скруббер, 13 – шламоборник, 14 – эксгаустер, 15 – труба на свечу, 16, 17 – бункер-питатель для руды и плавикового шпата, 18 – шлаковня.

В период 2000–2001 гг. на установке было проведено 9 промышленных плавок, в которых выплавлено около 15 т феррохрома. По результатам анализов оказалось, что экологические показатели проведенных плавок находятся в допустимых пределах, что подтверждено соответствующими документами.

Во всех плавках восстанавливалась хромовая руда (–2 мм), имеющая состав (мас. %): Cr_2O_3 – 56,5, FeO – 14,6, Al_2O_3 – 8,3, SiO_2 – 4,2, MgO – 17,5, CaO – 1,0, MnO – 0,12, S – 0,02. Ниже приведены результаты двух плавок.

Для проведения плавки приготовили 900 кг чугуна, 3200 кг плавикового шпата, 4000 кг хромовой руды и 700 кг анодных огарков. В результате плавки получено 3100 кг сплава, имеющего состав (мас. %) Cr – 49,2, Fe – 43,5, C – 4,5, Si – 2,0, Ti – 0,5, P и S – следы. Количество в сплаве хрома – 1525 кг, а в исходной руде – 1546 кг, то есть, извлечение хрома из руды равно 98,6%. Без учета массы чугуна в шихте получено 2200 кг феррохрома, содержащего (мас. %): Cr – 69,3, Fe – 20,4, C – 5,3.

На рис. 31 показан график изменения содержания Cr_2O_3 и FeO в шлаке от времени, из которого видно, что восстановление Cr_2O_3 из расплава плавикового шпата прекращается только при снижении его концентрации менее 1%.

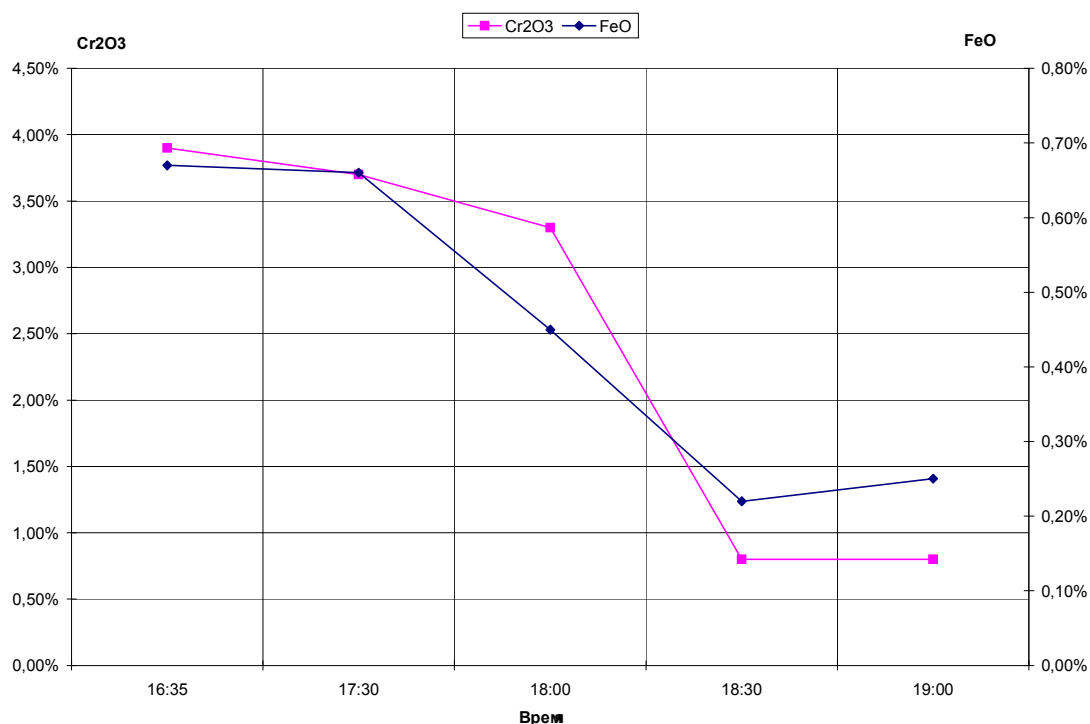


Рис. 31. Изменение содержания Cr_2O_3 и FeO в расплаве плавикового шпата от времени при восстановлении неокискованной хромовой руды в печи ДС–6Н1.

Остаточное содержание в шлаке Cr_2O_3 – 0,8%, FeO – 0,25%

Для проведения плавки приготовили 150 кг феррохрома и 4000 кг шлака предыдущей плавки, а также 9000 кг руды, 350 кг чугуна и 1500 кг анодных

огарков. В результате плавки получено 4900 кг сплава, содержащего (мас. %): Cr – 66,8; Fe – 24,5; C – 7,7; Si – 0,35; P – 0,05; S – 0,02, и 7600 кг шлака.

На рис. 32 показан график изменения содержания Cr_2O_3 и FeO в шлаке от времени, из которого видно, что восстановление Cr_2O_3 из расплава плавикового шпата не прекращается даже при снижении его концентрации менее 2%.

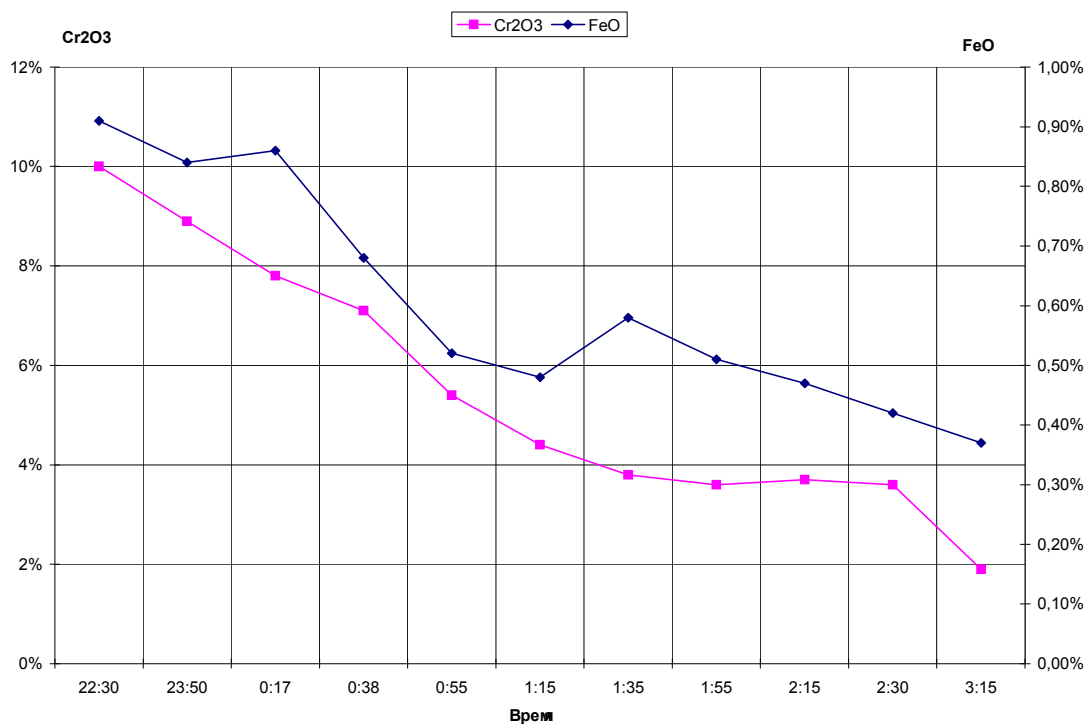


Рис. 32. Изменение содержания Cr_2O_3 и FeO в расплаве плавикового шпата от времени при восстановлении неокискованной хромовой руды в печи ДС-6Н1. Остаточное содержание в шлаке Cr_2O_3 – 1,9%, FeO – 0,37%

Газификация углеродистого восстановителя. Известная схема газификации углеродистого вещества основана на том, что это вещество должно гореть, а газифицирующий газ (CO_2 , H_2O) должен содержать свободный кислород, поддерживающий горение. В этом случае тепло, выделяемое от горения углеродистого вещества, обеспечивает его газификацию, а газификация негорючих углеродистых веществ по этой схеме невозможна – если в газогенератор, предназначенный для газификации угля, задавать графит, то процесс остановится.

Однако для газификации негорючего графита требуются все те же условия: наличие газифицирующих газов (CO_2 , H_2O) и высокая температура процесса. Такие условия создаются при горении углеводородного топлива (метана, мазута) – в качестве конечных продуктов сгорания образуются CO_2 и H_2O , имеющие высокую температуру. Следовательно, для газификации негорючего графита следует разделить процессы горения углеводородного топлива и газификации.

Принцип комбинированного сжигания углеводородного топлива – горение газа с газификацией углеродистого материала продуктами сгорания – позволяет использовать теплотворную способность негорючего углеродистого вещества, превращая графит в горючие газы (CO и H_2), которые можно транспортировать и сжигать в другом месте [Дигонский и др., 2000, 2003, 2004].

Точно так же, при восстановлении оксида хрома из расплава по реакции



имеются все условия, необходимые для газификации негорючего углеродистого материала (отходы угольной футеровки, анодные огарки): 1) газифицируемый материал, 2) кислород в виде оксида, 3) высокая температура. Следовательно, восстановление оксида хрома из расплава плавикового шпата можно рассматривать как газификацию негорючего углерода с образованием стехиометрического количества оксида углерода, поэтому с энергетической точки зрения процесс получения феррохрома не является затратным.

Выводы. Эксперименты по карботермическому восстановлению оксидов металлов, растворенных в расплаве плавикового шпата, показали, что процесс протекает по прямой реакции $\text{MeO}_{(\text{ж})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{Me}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{(\text{г})}$ в неравновесной химической системе, из которой непрерывно удаляется оксид углерода, смещая равновесие реакции в сторону получения продукта и обеспечивая низкое остаточное содержание оксидов металлов в шлаке, при этом процесс можно рассматривать как газификацию твердого углерода кислородом оксидов.

3. Руднотермическая плавка золотосодержащих полупродуктов

Хотя формально руднотермическая плавка золотосодержащих полупродуктов не относится к карботермическому восстановлению металлов, поскольку извлекается металлическое золото, но, во-первых, объектом плавки служит неокускованное сырье, загружаемое в расплав на основе технической соды с различными добавками, включающими фториды, во-вторых, в плавке различных полупродуктов широко применяется карботермическое восстановление тугоплавких оксидов, в-третьих, плавка полупродуктов золота наглядно показывает, как загрузка шихты в предварительно наведенный расплав позволяет интенсифицировать процесс получения целевого продукта.

Определенный этап в развитии руднотермической плавки золотосодержащих полупродуктов основан на исследованиях восстановительной плавки марганцевого, железного, хромового сырья, которые показали основные преимущества перехода от твердой завалки шихты к ее загрузке в предварительно наведенный расплав с последующей плавкой в руднотермическом режиме и подтвердили правильность выбора руднотермической печи в качестве основного агрегата для плавки золотосодержащих материалов.

В период 1997–1999 гг. были проведены комплексные исследования руднотермического процесса, усовершенствованы основные узлы конструкции печей и отработаны различные аспекты плавки неокускованных золотосодержащих полупродуктов [Дигонский и др., 1996, 1997, 1997¹, 1997², 1997³, 1998, 1998¹, 1998², 1999, 2000, 2000¹].

Комплексный подход к переработке золотосодержащих полупродуктов позволил разработать технологию сквозного извлечения золота из упорного сульфидного гравииоконцентрата месторождения «Западное» на уровне 98,5–99,0%. Для этого была предложена следующая последовательность операций:

– окислительный обжиг концентрата с получением огарка и переводом сульфидов железа и магнетита в гематит;

- декрептация и доизмельчение оксидного материала (прежде всего – кварца) путем мягкого перетираания 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.

Проведенная работа показала реальную возможность переработки упорных гравитационных концентратов одними только пирометаллургическими методами. Отказ от применения технологии цианирования позволит до минимума свести расход реагентов, осуществить сухое складирование хвостов переработки руды и значительно улучшить экологические условия золотодобычи.

Учитывая, что месторождение «Западное» является частью месторождения «Сухой Лог» с абсолютно идентичным составом руды, можно говорить о хороших перспективах применения разработанной технологии для будущего Сухоложского золоторудного комбината [Дигонский и др., 2003, 2003¹, 2003², 2004, 2004¹, 2004², 2005].

4. Общие выводы по работе

1. Карботермическое восстановление оксидов металлов в куполообразном нагревательном устройстве осуществляется при пространственном разделении реагирующих веществ за счет газофазных транспортных реакций, в которых кислород транспортируется к углероду преимущественно водородом.

2. Куполообразное нагревательное устройство, имеющее выход газообразных продуктов ниже реакционной зоны, позволяет удерживать и многократно использовать в качестве восстановителя водород, регенерируемый углеродом из воды, при этом образующийся оксид углерода вытесняется водородом вниз.

3. Водород, удерживаемый в реакционной зоне куполообразного нагревательного устройства, обеспечивает восстановление оксидов по всему объему сырья, а также газофазный транспорт и сегрегацию продуктов восстановления.

4. Применение в руднотермической печи расплава на основе плавикового шпата позволяет загружать неокускованное оксидное сырье и осуществлять карботермическое восстановление оксидов в жидкой фазе.

5. Карботермическое восстановление оксидов из расплава плавикового шпата осуществляется по прямой реакции $MeO_{(ж)} + C_{(г)} \rightarrow Me_{(ж)} + CO_{(г)}$ и протекает в неравновесной химической системе, из которой постоянно удаляется оксид углерода, смещая равновесие реакции и обеспечивая низкое остаточное содержание оксидов металлов в шлаке.

6. Карботермическое восстановление оксидов металлов из расплава плавикового шпата протекает не по всему объему расплава, а в основном на его поверхности, что позволяет избежать пенообразования.

7. При восстановлении оксидов металлов из расплава плавикового шпата вместо кокса и энергетического угля можно применять анодные огарки и отработанный футеровку электролизеров, при этом процесс можно рассматривать как газификацию углерода кислородом оксидов.

8. Электропроводность расплава на основе плавикового шпата позволяет перейти от дуговой плавки к режиму электросопротивления, что обеспечивает тепловыделение в самом расплаве.

9. Стандартная система газоочистки позволяет проводить восстановление хромовых и марганцевых руд с допустимыми экологическими показателями.

Список основных печатных работ по теме диссертации

1. Патент РФ № 2033431. Способ получения металлов / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, В.Е. Горбовской, Н.А. Дубинин // Заявл. 02.04.91.

2. Патент РФ № 2037543. Способ получения металлов и сплавов / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, В.Е. Горбовской, Н.А. Дубинин, С.Е. Горбовской // Заявл. 15.07.91.

3. Дигонский, В.В. Химизм процесса образования кристаллической структуры графита / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский // Закономерности образования алмаза. – СПб.: Недра. – 1992. – С. 5–31.

4. О роли водорода в твердофазных углеродвосстановительных технологических процессах / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, А.В. Дигонский, Н.А. Дубинин // Металлургия будущего. – Новосибирск: Наука. – 1993. – С. 4–36.

5. Комплексное избирательное восстановление твердым углеродом оксидов металлов, растворенных в расплаве галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, А.В. Дигонский, Н.А. Дубинин // Металлургия будущего. – Новосибирск: Наука. – 1993. – С. 37–57.

6. Дигонский, С.В. Перспективы развития черной металлургии / С.В. Дигонский, И.Н. Белоглазов // Сб. докладов Первого Международного симпозиума «Проблемы комплексного использования руд». – Санкт-Петербург. – 10–14 мая 1994 г. – С. 170.

7. Патент РФ № 2096382. Способ обжига керамических изделий / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, Е.Д. Кравцов // Заявл. 09.10.95.

8. Патент РФ № 2095446. Способ переработки золотосодержащих полупродуктов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов // Заявл. 08.02.96.

9. Патент РФ № 2111271. Способ получения металлов из их сульфидов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов // Заявл. 22.10.96.

10. Патент РФ № 2115747. Способ восстановления металлов из смеси их оксидов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов, И.А. Герасимов, В.В. Калюта, В.В. Мечев // Заявл. 08.09.97.

11. Дигонский, С.В. Восстановление твердым углеродом оксидов металлов, растворенных в расплаве галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин // Сб. докладов Пятого Международного горно-геологического форума «Минерально-сырьевые ресурсы стран СНГ. Горное оборудование, переработка минерального сырья, новые технологии, экология». – Санкт-Петербург. – 7–10 октября 1997 г. – С. 103.

12. Патент РФ № 2119541. Способ извлечения благородных металлов из полупродуктов и устройство для его осуществления / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов, В.В. Тен, В.Н. Тимофеев // Заявл. 17.11.97.

13. Патент РФ № 2133291. Устройство для восстановления оксидов металлов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов, В.В. Тен // Заявл. 15.04.98.
14. Патент РФ № 2130500. Способ получения металлов и сплавов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов, В.В. Тен // Заявл. 08.06.98.
15. Патент РФ № 2148664. Способ переработки алюминиевых шлаков / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов, В.В. Тен // Заявл. 08.06.98.
16. Патент РФ № 2148672. Способ получения феррохрома / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов, В.В. Тен // Заявл. 14.10.98.
17. Дигонский, С.В. Новые способы получения металлов из их окисленных соединений / С.В. Дигонский // СПб.: Наука. – 1998. – 110 с.
18. Патент РФ № 2148102. Способ получения ферромарганца / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, В.В. Тен // Заявл. 28.05.99.
19. Патент РФ № 2156821. Способ извлечения благородных металлов из цинковых осадков / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Р.Р. Ахмеров, В.В. Тен // Заявл. 04.10.99.
20. Патент РФ № 2163268. Способ получения алюминия из его оксида / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Р.Р. Ахмеров, В.В. Тен // Заявл. 14.06.00.
21. Патент РФ № 2164543. Способ получения низкоуглеродистых металлов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Р.Р. Ахмеров, В.В. Тен // Заявл. 14.06.00.
22. Патент РФ № 2184905. Способ комбинированного сжигания углеводородного топлива / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Р.Р. Ахмеров, В.В. Тен // Заявл. 15.09.00.
23. Дигонский, С.В. Новые возможности восстановительной электроплавки / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин // Технология металлов. – 2001. – № 5. – С. 2–6.
24. Дигонский, С.В. Интенсификация твердофазных углеродовосстановительных технологических процессов / С.В. Дигонский // Технология металлов. – 2002. – № 5. – С. 42–44.
25. Дигонский, С.В. Огнеупорный конструкционный материал на основе карбида кремния и кремния / С.В. Дигонский // Технология металлов. – 2002. – № 12. – С. 17–18.
26. Дигонский, С.В. Термодинамика углетермического восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве фторидов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин // Технология металлов. – 2003. – № 3. – С. 2–6.
27. Дигонский, С.В. Восстановление оксидов марганца и хрома из расплава плавикового шпата / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин // Технология металлов. – 2003. – № 6. – С. 2–3.
28. Дигонский, С.В. Интенсификация сжигания углеводородных топлив / С.В. Дигонский // Технология металлов. – 2003. – № 7. – С. 7–8.
29. Дигонский, С.В. Технология и оборудование для плавки бедных полупродуктов и шлаков / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, О.А. Горбунов // Сб. трудов четвертой Международной конференции «Благородные и редкие металлы – 2003». – Донецк. – 22–26 сентября 2003 г. – С. 198–200.
30. Патент РФ № 2240367. Способ извлечения благородных металлов из гравитационных концентратов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, В.С. Кочетков,

В.В. Тен, В.М. Полинкин, А.В. Рожнов, С.И. Ли, К.В. Федотов, А.А. Потемкин, А.Л. Шептунов, В.В. Ишпахтин // Заявл. 07.10.03.

31. Патент РФ № 2241774. Способ получения ниобия из его оксида / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Б.М. Кузьмин, В.В. Тен // Заявл. 23.12.03.

32. Технология пирометаллургического извлечения золота из продуктов гравитационного обогащения сухоложской руды ГОКа «Западный» / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, В.С. Кочетков, В.В. Тен, В.М. Полинкин, А.В. Рожнов, В.В. Рудаков // Материалы VI Международной конференции «Золотодобывающая промышленность России. Проблемы и перспективы». – Москва. – 4–6 февраля 2004 г. – С. 114–125.

33. Дигонский, С.В. Получение низкоуглеродистого феррохрома из концентрата за одну стадию восстановительной электроплавки / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, В.В. Тен // Технология металлов. – 2004. – № 4. – С. 2–5.

34. Дигонский, С.В. Пирометаллургическое извлечение золота из бедных полупродуктов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, В.В. Тен // Технология металлов. – 2004. – № 7. – С. 4–6.

35. Технология пирометаллургического извлечения золота из продуктов гравитационного обогащения сухоложской руды ГОКа «Западный» / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, В.С. Кочетков, В.В. Тен, В.В. Рудаков // Цветные металлы. – 2004. – № 7. – С. 38–41.

36. Дигонский, С.В. Газификация негорючих углеродистых материалов – неисчерпаемый источник водорода (синтез-газа) / С.В. Дигонский, В.В. Тен // Сб. докладов Международного симпозиума «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ». – М., 2004. – С. 101–103.

37. Дигонский, С.В. Некоторые итоги пирометаллургического извлечения золота из продуктов обогащения сухоложской руды / С.В. Дигонский, В.В. Тен // Разведка и охрана недр. – 2005. – № 10. – С. 115–117.

38. Дигонский, С.В. Роль водорода в процессе коксования углей / С.В. Дигонский, В.В. Тен // Вестник водородной экономики и экологии. – 2005. – № 2. – С. 32–41.

39. Дигонский, С.В. Роль водорода в процессе коксования углей / С.В. Дигонский, В.В. Тен // Технология металлов. – 2005. – № 11. – С. 47–51.

40. Дигонский, С.В. Роль водорода в твердофазных углеродвосстановительных процессах / С.В. Дигонский, В.В. Тен // Неизвестный водород. – СПб.: Наука. – 2006. – С. 74–133.

41. Дигонский, С.В. Роль водорода в спекании порошков, коксовании углей и упрочении керамики при обжиге / С.В. Дигонский, В.В. Тен // Неизвестный водород. – СПб.: Наука. – 2006. – С. 134–191.

42. Digonsky, S.V. Carbon Allotropy and Parameters of Graphite Transformation to Diamond / S.V. Digonsky, V.V. Ten // Proceedings: 9th International Ceramic Processing Science Symposium. – Coral Springs, Florida, USA. – January 8–11, 2006. – P. 24.

43. Дигонский, С.В. Некоторые закономерности электрометаллургии алюминия / С.В. Дигонский // Технология металлов. – 2007 – № 7. – С. 2–8.

44. Решение о выдаче патента РФ по заявке № 2007125797. Способ извлечения металлов из замасленной окалины / С.В. Дигонский, В.В. Тен // Заявл. 10.07.07.

45. Дигонский С.В. Теоретические основы и технология восстановительной плавки металлов из неокискованного сырья / С.В. Дигонский // СПб.: Наука. – 2007. – 322 с.

46. Дигонский С.В. Роль водорода в восстановлении оксидов металлов твердым углеродом / С.В. Дигонский // Технология металлов. – 2008. – № 4. – С. 2–14.

47. Дигонский, С.В. Роль водорода в твердофазном карботермическом восстановлении оксидов металлов / С.В. Дигонский // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Технология и оборудование руднотермических производств». – Санкт-Петербург. – 3–5 июня 2008 г.

48. Дигонский, С.В. Карботермическое восстановление неокискованного оксидного сырья из фторидных расплавов / С.В. Дигонский // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Технология и оборудование руднотермических производств». – Санкт-Петербург. – 3–5 июня 2008 г.

49. Дигонский, С.В. Карботермическое восстановление оксидного сырья в неравновесных химических системах / С.В. Дигонский // Технология металлов. – 2008. – № 8.

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

Подписано в печать 09.06.2008. Формат 60×84 1/16. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2. Тираж 120 экз. Заказ 168/261.

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск,
пр. им. В.И. Ленина, 76.