

УДК 66.094.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ЭФФЕКТИВНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Аникин А.Е., к.т.н., доцент кафедры «Металлургия цветных металлов
и химическая технология» (kafcmet@sibsiu.ru)*

*Галевский Г.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Металлургия цветных металлов
и химическая технология»*

*Руднева В.В., д.т.н., профессор кафедры «Металлургия цветных металлов
и химическая технология»*

**Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42)**

Аннотация. При проведении исследований в качестве оксиджелезосодержащих материалов использовали прокатную окалину и шламы газоочистки кислородно-конвертерного цеха № 1 АО «ЕВРАЗ ЗСМК», в качестве углеродистых восстановителей – полукоксы из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна (температура полукоксования 750 °С), коксовую мелочь ПАО «Кокс» и пыль установки сухого тушения АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Содержание общего железа, оксидов FeO и Fe₂O₃ составляет в окалине 73,3, 75,5 и 20,9 %, в шламе – 41,2, 4,7 и 53,7 %. Шлам содержит также 4,3 % общего углерода и 20,6 % CaO. Буроугольный полукоксы, коксовая мелочь и коксовая пыль содержат углерода и летучих веществ на сухую беззольную массу 94,05 и 9,5, 97,50 и 2,1, 97,47 и 1,6 %. Для металлизации шихт составов окалина, шлам – полукоксы, коксовые мелочь, пыль с добавлением 10 % водорастворимого связующего – мелассы – прессовали прочные безобжиговые брикеты. Термодинамические спрогнозированы и технологически определены режимы металлизации исследуемых шихтовых композиций. Определены степень металлизации и содержание металлического железа, составляющие при использовании буроугольного полукоксы 97,5 и 90,2 % для окалины, 97,5 и 71,3 % для шлама, коксовой мелочи 70,7 и 61,9 % для окалины, 68,9 и 48,4 % для шлама, коксовой пыли 72,1 и 62,6 % для окалины, 69,2 и 48,2 % для шлама. Установлена возможность достижения при металлизации брикетированной шихты окалина – буроугольный полукоксы при температуре 1173 К и длительности 40 мин степени металлизации 97 – 98 % при содержании 92 – 93 % общего железа, 89,8 – 90,6 % металлического железа, 2,8 – 3,2 % FeO, 0,06 – 0,08 % серы, 0,016 – 0,018 % P, 1,7 – 1,9 % углерода, 1,0 – 1,2 % CaO, 0,25 – 0,35 % MgO.

Ключевые слова: металлизация, прокатная окалина, шламы газоочистки конвертерного производства, буроугольный полукоксы, коксовая мелочь, коксовая пыль, металлизированные продукты для производства электростали.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-5-335-343

ВВЕДЕНИЕ

Все процессы металлизации (прямого восстановления железа) основаны на следующем принципе [1]. Исходное оксиджелезосодержащее сырье восстанавливают до состояния твердого губчатого железа, называемого также железом прямого восстановления (DRI – Direct Reduced Iron), или до горячбрикетированного железа (HBI – Hot Briquetted Iron) со степенью металлизации 85 – 95 %. При меньшей степени металлизации полученный продукт называется предварительно восстановленным (частично металлизированным).

Процессы восстановления в зависимости от вида используемого восстановительного агента подразделяются на газо- и твердофазные. В промышленных масштабах газозофазные процессы проводят в шахтных печах, ретортах и в псевдооживленном (кипящем) слое. Твердофазное восстановление проводят во вращающихся

обжиговых печах, в печах с вращающимся подом или многоподовых.

По мнению авторов работы [2] к важнейшим характеристикам металлизированных продуктов относятся степень металлизации (90 – 94 %), содержание серы, фосфора, пустой породы (SiO₂) (не более 0,010, 0,015, 5,000 %), содержание углерода и азота (1 – 2 и 0,02 – 0,14 %), насыпная масса (не менее 1,8 т/м³).

Металлизация мелкозернистых и порошкообразных оксиджелезосодержащих отходов является важным направлением в металлургии. По данным Всемирной ассоциации производителей стали (World Steel Association) производство железа прямого восстановления за последние 10 лет выросло в мире на 18 %, в России – на 66 %, что говорит о чрезвычайно динамичном развитии этого направления. Особенно актуальной металлизация является для минизаводов в связи с отсутствием в их составе агломерационного производства, позволяю-

шего металлургическим предприятиям полного цикла перерабатывать прокатную окалину, шламы доменного и сталеплавильного производств и другие оксиджелезосодержащие отходы. Актуальность проблемы обусловлена значительным количеством минизаводов в мире – порядка одной тысячи, и, соответственно, большим объемом образования оксиджелезосодержащих отходов.

Вопросам исследования и технологического опробования различных вариантов металлизации железосодержащего сырья и отходов посвящено большое количество работ, отражающих современную научно-экспериментальную практику и достижения. Исследованные технологические варианты весьма разнообразны и отличаются по железосодержащему сырью (железная руда, концентрат, шламы, прокатная окалина, пыли и др.), углеродистым восстановителям (угли разных технологических марок, полукокс, отходы коксования, окускования), способам компактирования мелкозернистых и порошковых железоуглеродных композиций (окатывание, брикетирование), используемому для металлизации оборудованию, технологическому назначению продуктов металлизации (гранулированное железо, металлизированные рудоугольные окатыши для выплавки электростали и синтетического чугуна, рудофлюсовые окатыши и др.) [3 – 13].

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью настоящей работы является научное обоснование и экспериментальное исследование процессов металлизации оксида железа (III) и оксиджелезосодержащих отходов металлургического производства (прокатная окалина, шламы газоочистки) с использованием различных углеродистых восстановителей (коксовая мелочь, пыль сухого тушения кокса, буроугольный полукокс): термодинамическое моделирование процессов, определение температурно-временных условий эффективной металлизации, физико-химическая аттестация продуктов металлизации.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При проведении исследований в качестве оксиджелезосодержащих материалов использовали оксид железа Fe_2O_3 марки «Х.Ч.», прокатную окалину АО «ЕВРАЗ ЗСМК», шламы газоочистки кислородно-конвертерного цеха № 1 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (шламы ККЦ), в качестве углеродистых восстановителей использовали полукокс из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БПК), коксовую мелочь ПАО «Кокс» (КМ), пыль установок сухого тушения кокса АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (КП). Результаты физико-химической аттестации этих материалов подробно описаны в работах [5, 14]. Констатируем, что со-

держание общего железа в окалине составляет 73,3 %, в шламе – 41,2 %. При этом содержание соединений FeO и Fe_2O_3 составляет в окалине 75,5 и 20,9 %, в шламе 4,7 и 53,7 %. Установлено, что в окалине на порядок ниже содержание серы и фосфора – 0,036 и 0,019 % соответственно против 0,21 и 0,15 % в шламе. Шлам содержит также 20,6 % CaO и 4,3 % общего углерода. Гранулометрические составы окалины и шлама существенно отличаются: содержание классов крупности +1,0 и –0,016 мм составляет в окалине 63,3 и 0 %, в шламе – 14,8 и 44,5 %. Истинная плотность окалины составляет 4,6 – 4,9 г/см³, шлама – 3,5 – 5,0 г/см³. Отмечается, что содержание углерода и выход летучих веществ на сухую беззольную массу составляет 94,05 и 9,50 % БПК; 97,50 и 2,10 % КМ; 97,47 и 1,60 % КП. Зольность на сухую массу БПК составляет 9,2 %, что ниже, чем у КМ и КП (12,1 и 14,1 %). Содержание серы на сухую массу в БПК составляет 0,2 %, что ниже, чем у КМ и КП (0,56 и 0,41 %). Содержание фосфора на сухую массу в БПК составляет 0,007 %, КМ – 0,050 % и КП – 0,053 %. Реакционная способность БПК по оксиду углерода CO_2 при температуре 1000 °С составляет 3,72 см³/(г·с), что выше, чем у КМ и КП (1,08 и 0,33 см³/(г·с)). Собственное удельное электросопротивление БПК составляет 25,0 Ом·см, КМ – 0,0196 Ом·см и КП – 0,0136 Ом·см.

Гранулометрический состав характеризуется следующим распределением по классам: БПК 3,0 – 1,0 мм 37,9 %, 1,0 – 0,5 мм 16,5 %, менее 0,5 мм 45,1 %; КМ более 3 мм 47,0 %; 3,0 – 1,0 мм 20,8 %, 1,0 – 0,5 мм 17,4 %, менее 0,5 мм 14,8 %; КП 3,0 – 1,0 мм 8,4 %, 1,0 – 0,5 мм 20,0 %, менее 0,5 мм 71,3 %.

Для брикетирования все исходные материалы измельчали в виброистирателе до класса менее 0,5 мм. Смеси для брикетирования составляли с учетом стехиометрического соотношения оксида железа к углероду при расходе водорастворимого связующего (мелассы), равного 10 % от массы смеси. Подготовленные порошковые композиции перемешивали в двухшнековом смесителе. Брикетирование смесей осуществляли в необогреваемых цилиндрических стальных матрицах диам. 20 мм на гидравлическом прессе с усилием до 200 тс. Давление прессования составляло 30 МПа. Сушку отпрессованных брикетов во избежание их растрескивания осуществляли в течение одного часа с подъемом температуры от 100 (в начале) до 130 °С (в конце). Прочность на сбрасывание брикетов составила 98 – 99 % и сохранялась при выдержке в песке при температуре 900 °С в течение 30 мин.

Экспериментальные исследования проводили в два этапа.

На первом этапе исследовали металлизацию брикетов из оксида железа Fe_2O_3 марки «Х.Ч.» и углеродистого восстановителя (БПК, КП). Массовое соотношение между оксидом железа Fe_2O_3 и углеродом C соответствовало стехиометрическому, т.е. 83,6 % Fe_2O_3

и 18,4 % С. Металлизацию осуществляли путем термической обработки брикетов при различных температурах в токе аргона в лабораторной трубчатой электропечи мощностью 1,8 кВт и диапазоном автоматического регулирования температуры от 400 до 1250 °С.

Расход аргона составлял 1,7 см³/ч. Брикеты помещали в металлическую лодочку с засыпкой из корундовой крошки для предотвращения приваривания полученных продуктов. Затем лодочку с брикетами устанавливали в корундовую трубу диам. 0,032 и длиной 0,360 м, расположенную в предварительно нагретой до заданной температуры печи. Трубу после этого закрывали с обеих сторон резиновыми пробками с металлическими трубками для подвода аргона и отвода газообразных продуктов металлизации и аргона. После окончания заданного времени металлизации печь отключали. Продукты металлизации эвакуировали из печи и помещали в корундовый стакан, который плотно закрывался резиновой пробкой и помещался в холодную воду для быстрого охлаждения. Это позволяло предотвратить вторичное окисление кислородом воздуха полученного металлизированного продукта.

На втором этапе исследовали металлизацию брикетов из прокатной окалины и шламов ККЦ, содержащих БПК, КМ, КП. Брикеты разгружали в графитовый контейнер, подвергали термической обработке в камерной электропечи сопротивления СНО-3.6.2.5/1.5 с дисилицидмолибденовыми нагревателями в атмосфере воздуха, после чего охлаждали в токе азота.

На обоих этапах исследования степень металлизации рассчитывали по результатам определения содержания общего ($Fe_{\text{общ}}$) и металлического ($Fe_{\text{мет}}$) железа, выполненного в соответствии с ГОСТ 23.581.18 – 81 (изм. 1987 г.) и ГОСТ 23.581.11 – 79 (изм. 1986 г.). Методы определения в продуктах металлизации веществ FeO, S, P, C, CaO, MgO описаны в работе [14].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ Fe – O – C – H

Термодинамический анализ проведен с целью прогнозирования условий восстановления железа (соотношения компонентов и температуры) и определения равновесной степени восстановления. В связи с использованием в качестве железосодержащего сырья окалины и обезвоженных шламов, содержащих 73,3 и 41,2 % $Fe_{\text{общ}}$, и бурогоугольного полукокса с содержанием летучих 8,5 – 10,0 %, объектом анализа была система Fe–O–C–H. В последнее время отмечается повышенный интерес к исследованию этой системы в связи с технологическим опробованием в восстановительных процессах альтернативных коксу углеродистых материалов [15, 16]. Сопоставительный анализ восстановительной способности монооксида углерода и водорода к оксидам железа [17] показал, что восстановление с участием этих газов происходит при низких (менее

1083 К) и высоких (более 1083 К) температурах. При этом восстановительная способность водорода выше во всем исследуемом интервале температур. При температуре 773 К оксид углерода CO может восстановить оксиды железа только до Fe_3O_4 , в то время как водород восстанавливает все оксиды до железа. Авторы работ [18, 19], исследовавшие параметры окислительно-восстановительных процессов в системе Fe–O–C–H, отмечают, что степень металлизации 90 % достигается при температурах 1100 и 1170 К при содержании водорода в газовой фазе 40 и 10 % соответственно.

Расчеты выполняли с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA» высокотемпературных сложных химических равновесий константным методом, имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. При расчетах рассматривали область температур 800 – 1500 К при давлении в системе 0,1 МПа. Исходными данными служили константы равновесия реакций образования соединений из элементов. При проведении расчетов учитывали возможность образования в газовой фазе O, O₂, H, H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₂, в конденсированной – Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, Fe, C. Выбранные соотношения исходных компонентов определяли стехиометрией реакции $Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$, составом шихтовых материалов и составили Fe:O:C:H = 2:3:2,4:3,2 (1) и 2:3:2,7:3,6 (2). Результаты расчетов равновесных составов представлены на рис. 1 – 3.

Анализ результатов позволяет сделать следующие технологически значимые выводы:

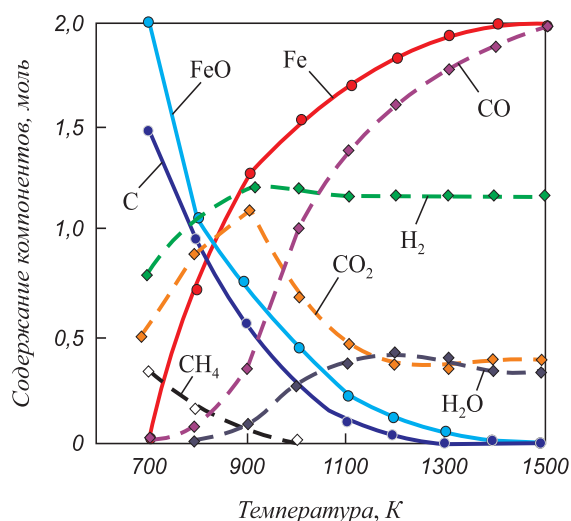


Рис. 1. Зависимость равновесных составов системы Fe–O–C–H от температуры при соотношении Fe:O:C:H = 2:3:2,4:3,2 и давлении $P = 0,1$ МПа:

— и - - - - конденсированные и газообразные продукты

Fig. 1. Dependence of equilibrium compositions of the Fe–O–C–H system on temperature at ratio Fe:O:C:H = 2:3:2.4:3.2 and pressure $P = 0.1$ MPa:

— and - - - - condensed and gaseous products

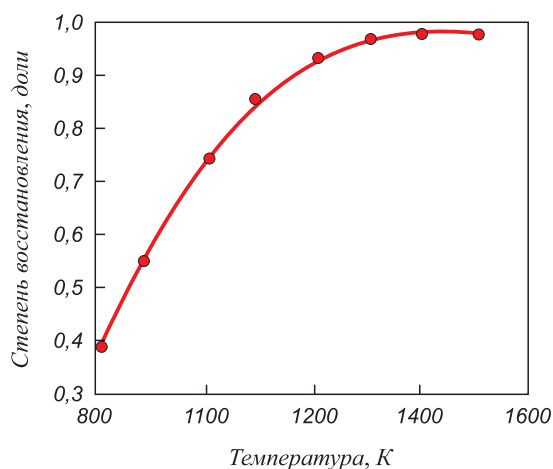


Рис. 2. Зависимость равновесной степени восстановления от температуры при соотношении Fe:O:C:H = 2:3:2,4:3,2 и давлении P = 0,1 МПа

Fig. 2. Dependence of equilibrium reduction degree on temperature at ratio Fe:O:C:H = 2:3:2.4:3.2 and pressure P = 0.1 MPa

– равновесная степень восстановления железа из его оксида Fe₂O₃ выше 0,9 достигается при температуре 1200 К и составляет 0,925, а максимальная – 0,967 при 1300 – 1500 К (рис. 1, 2);

– в восстановлении железа принимает участие оксид углерода СО и водород: при температуре 1200 К конденсированной фазе состава 89,6 % Fe; 9,3 % FeO; 1,1 % С соответствует газовая фаза, содержащая 46,0 % (об.) СО; 32,8 % (об.) Н₂; 11,3 % (об.) Н₂O; 9,9 % (об.) СО₂;

– в связи с участием водорода в восстановлении в конденсированных продуктах присутствует свободный углерод, количество которого составляет 2,4 и 3,8 % при соотношении Fe:O:C:H = 2:3:2,4:3,2 (1) и 2:3:2,7:3,6 (2) (рис. 3), что предполагает использование в реальных технологических процессах шихты с некоторым недостатком (примерно 10 %) полукокса.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕТАЛЛИЗАЦИИ

И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование процесса металлизации оксида железа Fe₂O₃ проводили методом планируемого эксперимента, позволяющим найти зависимость степени металлизации полученного продукта от определяющих факторов в виде интерполяционных уравнений [20]. В качестве модели выбран неполный квадратный полином вида

$$\tilde{y} = b_0 \sum_{i=1}^n (b_i x_i) + \sum_{i<j}^n (b_{ij} x_i x_j), \quad (1)$$

где \tilde{y} – параметр оптимизации; b_0, b_i, b_{ij} – коэффициенты; x_i – переменные факторы; $x_i x_j$ – двойные взаимодействия факторов.

Для математического описания процесса использовали полуреплику полного факторного эксперимен-

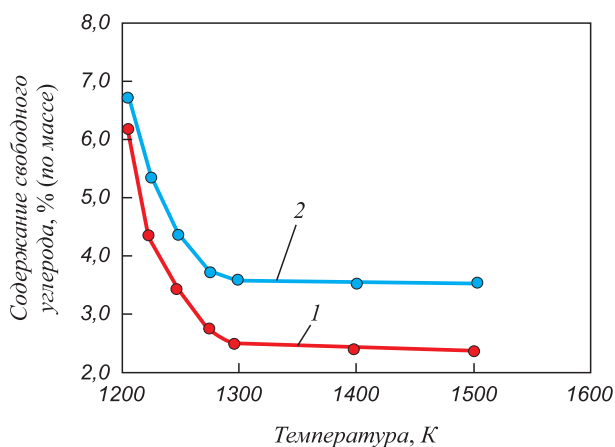


Рис. 3. Зависимость равновесного содержания в продуктах восстановления свободного углерода от температуры при соотношении Fe:O:C:H = 2:3:2,4:3,2 (1) и 2:3:2,7:3,6 (2)

Fig. 3. Dependence of equilibrium content of free carbon in reduction products on temperature at ratio Fe:O:C:H = 2:3:2.4:3.2 (1) and 2:3:2.7:3.6 (2)

та 2^{4-1} с генерирующим соотношением $x_4 = x_1 x_2 x_3$. Разрешающая способность плана равна четырем, т.е. план оценивает все главные эффекты факторов и все двойные взаимодействия. Факторы, влияние которых учитывали, и интервалы их варьирования приведены в табл. 1. В качестве функции отклика была выбрана степень металлизации $\eta, \%$.

В первой серии опытов степень металлизации варьировали в пределах 3,05 – 100,0 %, во второй – 1,1 – 96,7 %. Максимальная степень металлизации достигается при применении восстановителя с реакционной способностью по оксиду углерода CO₂ 3,72 см³/(г·с) и выходом летучих веществ 9,5 % при проведении термической обработки брикетов при температуре 900 °С в течение 50 мин.

Обработку результатов проводили по схеме с равномерным дублированием опытов. По критерию Кохрена G во всех экспериментах проверяли однородность дисперсий, далее рассчитывали оценку дисперсий выходного параметра $S_{[y]}^2$ и коэффициентов уравнений регрессии $S_{[b]}^2$, определяли коэффициенты уравнений регрессии b_0, b_i, b_{ij} и с помощью критерия Стьюдента t оценивали их значимость. Проверку адекватности полученных моделей проводили с использованием критерия Фишера F. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Во всех случаях с 95 %-ой степенью вероятности установлена адекватность полученных интерполяционных полиномов ($F_{\text{табл}} > F_{\text{экс}}$) описываемым процессам металлизации. Это свидетельствует об учете всех основных влияющих на процесс факторов.

Зависимость степени металлизации от условий ее проведения описывается уравнениями:

$$y_1 = 48,81 + 1,42x_1 + 43,1x_2 + 4,0x_3 - 0,4x_1x_3 - 3,2x_2x_3; \quad (2)$$

Переменные факторы, выбранные для исследования процесса металлизации

Table 1. Variables selected to investigate metallization process

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования
	-1 (нижний)	0	+1 (верхний)	
Первая серия				
x_1 – выход летучих веществ из восстановителя, V^{daf} , %	0,60	5,05	9,50	4,45
x_2 – температура, t , °C	600	750	900	150
x_3 – длительность металлизации, τ , мин	25,0	37,5	50,0	12,5
x_4 – давление прессования при брикетировании, P , МПа	10	25	40	15
Вторая серия				
x_1 – реакционная способность восстановителя по оксиду углерода CO_2 , K , $cm^3/(г \cdot c)$	0,330	2,025	3,720	1,695
x_2 – температура, t , °C	700	800	900	100
x_3 – длительность металлизации, τ , мин	15,0	27,5	40,0	12,5
x_4 – давление прессования при брикетировании, P , МПа	10	25	40	15

Коэффициенты уравнений регрессий, описывающих процесс металлизации

Table 2. Coefficients of regression equations describing metallization process

Параметр отклика	Значимые коэффициенты полиномов																		
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}	$G_{табл}$	$G_{экс}$	$S^2_{(y)}$	$S^2_{(b)}$	$\pm b$	$S^2_{ад}$	$F_{табл}$	$F_{экс}$
y_1 [η]	48,81	1,42	43,10	4,00	–	–	–0,47	–	–3,20	–	–	0,6798	0,1515	0,05	0,0063	0,219	0,0041	4,5	0,082
y_2 [η]	42,53	14,09	27,26	8,01	–	–	–1,59	–	–8,04	–	–	0,6798	0,1411	0,23	0,0290	0,472	0,0041	4,5	0,082

$$y_2 = 42,53 + 14,09x_1 + 27,26x_2 + 8,01x_3 - 1,59x_1x_3 - 8,04x_2x_3. \quad (3)$$

После перевода моделей от безразмерных координат к натуральным переменным получены следующие зависимости:

$$\eta_1 = -183,40 + 0,62V^{daf} + 0,37t + 1,86\tau - 0,008V^{daf}\tau - 0,002t\tau; \quad (4)$$

$$\eta_2 = -430,28 + 10,52K + 0,55t + 8,80\tau - 0,08K\tau - 0,01t\tau. \quad (5)$$

На рис. 4, 5 приведены графические зависимости степени металлизации от реакционной способности восстановителя и температуры при длительности металлизации 50 мин (рис. 4) и от реакционной способности восстановителя и длительности металлизации при температуре 900 °C (рис. 5).

Степень металлизации в первой серии является функцией трех факторов: x_1 – выхода летучих веществ

из восстановителя; x_2 – температуры; x_3 – длительности металлизации. Первым по значению фактором является температура. Так, при одинаковой длительности металлизации повышение температуры с 600 до 900 °C приводит к увеличению значения η с 5,6 до 98,1 %. Вторым по значению фактором является длительность металлизации (при его изменении от 25 до 50 мин). Третьим по значению фактором является выход летучих веществ из восстановителя (при его изменении от 0,6 до 9,5 %). Степень металлизации во второй серии является функцией трех факторов: x_1 – реакционной способности восстановителя; x_2 – температуры; x_3 – длительности металлизации. Первым по значению фактором является температура. Так, при одинаковой длительности металлизации повышение температуры с 700 до 900 °C приводит к увеличению значения η с 1,1 до 96,7 %. Вторым по значению фактором является реакционная способность восстановителя. При восстановлении оксида железа (III) углеродистым восстановителем с реакционной способностью 3,72 $cm^3/(г \cdot c)$ при температуре 900 °C и длительности металлизации 40 мин $h = 96,9 \%$, тогда как при использовании углеро-

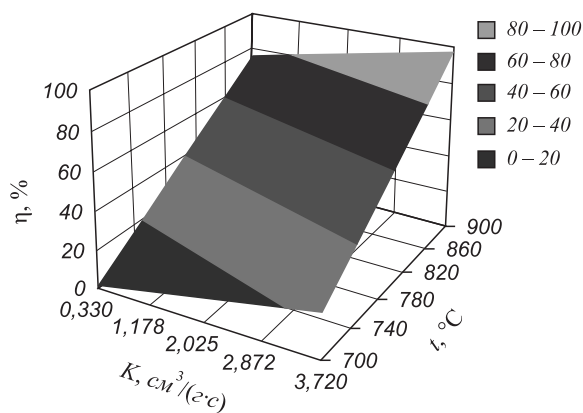


Рис. 4. Графическое представление зависимости $[\eta_2] = f(K, t)$ при $\tau = 50$ мин

Fig. 4. Graphical representation of dependence $[\eta_2] = f(K, t)$ at $\tau = 50$ min

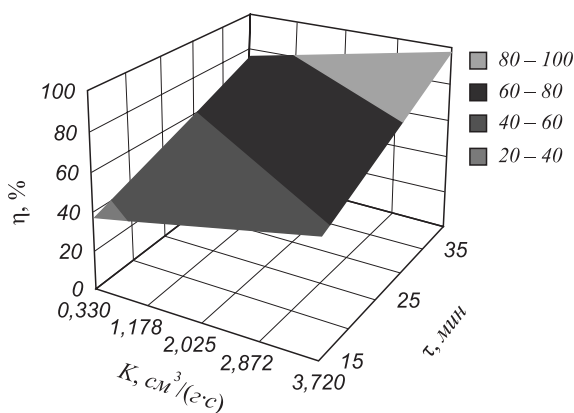


Рис. 5. Графическое представление зависимости $[\eta_2] = f(K, \tau)$ при $t = 900$ °C

Fig. 5. Graphical representation of dependence $[\eta_2] = f(K, \tau)$ at $t = 900$ °C

дистого восстановителя с реакционной способностью $0,33 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ при тех же условиях – $47,8 \%$. Третьим по значению фактором является длительность металлзации (при его изменении от 15 до 40 мин).

Таким образом, для получения металлизированных продуктов требуемого качества процесс металлзации следует осуществлять при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (фактор x_2), длительности металлзации 40 мин (фактор x_3) и реакционной способности углеродистого восстановителя по оксиду углерода CO_2 $3,72 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ (фактор x_1).

Оптимальные значения технологических факторов и основные характеристики полученных при этом металлизированных продуктов приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Оптимальные значения технологических факторов процесса металлзации и основные характеристики металлизированных продуктов

Table 3. Optimum values of process factors of metallization process and main characteristics of metallized products

Параметры процесса металлзации и характеристики металлизированного продукта	Значение параметров
$t, \text{ }^\circ\text{C}$	900
$\tau, \text{ мин}$	40
$K, \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$	3,72
$P, \text{ МПа}$	40
$\eta, \%$	96,7
Крупность металлизированных брикетов, мм	20
Содержание в металлизированном продукте, %:	
$\text{Fe}_{\text{общ}}; \text{Fe}_{\text{мет}}; \text{FeO}$	86,1; 83,4; 3,5
S, P, C	0,04; 0,001; 3,0
CaO, MgO	0,9; 0,1

Металлизацию брикетированных композиций окалина + БПК, КМ, КП и шлам + БПК, КМ, КП проводили при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 мин. Основные качественные характеристики полученных металлизированных продуктов приведены в табл. 4.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что содержание $\text{Fe}_{\text{мет}}$ в продукте максимально (от 71,3 до 90,2 %) при использовании в качестве углеродистого восстановителя БПК. Максимальное (90,2 %) содержание $\text{Fe}_{\text{мет}}$ в продукте достигается при металлзации окалина с использованием в качестве восстановителя БПК. При металлзации окалина с использованием в качестве восстановителя КМ содержание $\text{Fe}_{\text{мет}}$ в продукте составило 61,9 %, с использованием КП – 62,6 %.

Полученные результаты указывают на явное технологическое преимущество БПК перед другими углеродистыми восстановителями. Брикетированные композиции, содержащие окалину, могут быть использованы для получения губчатого железа. Брикетированные композиции, включающие шлам, могут быть использованы только для частичной металлзации, независимо от вида применяемого углеродистого восстановителя.

Таким образом, БПК является наиболее предпочтительным углеродистым восстановителем для реализации процесса металлзации. Полученные результаты подтверждают возможность получения как губчатого железа для сталеплавильного производства, так и частично металлизированных материалов для доменных печей методом твердофазного восстановления железа из оксиджелезосодержащих материалов и отходов с исходным содержанием общего железа от 41,2 до 73,3 %.

Выводы

Проведено термодинамическое моделирование процессов металлзации исследуемого сырья. В системе Fe–O–C–H равновесная степень восстановления

Качество металлизированных продуктов при использовании различных углеродистых восстановителей и техногенного оксиджелезосодержащего сырья

Table 4. Quality of metallized products at using various carbonaceous reducing agents and technogenic iron-oxide-containing raw materials

Состав брикетированных композиций	η , %	Содержание в металлизированном продукте, %							
		Fe _{общ}	Fe _{мет}	FeO	S	P	C	CaO	MgO
Окалина + БПК	97,5	92,5	90,2	3,0	0,07	0,017	1,8	1,1	0,3
Окалина + КМ	70,7	87,5	61,9	33,0	0,14	0,025	3,8	0,3	0,3
Окалина + КП	71,1	88,0	62,6	32,8	0,11	0,026	3,6	0,4	0,3
Шлам + БПК	97,5	73,1	71,3	2,3	0,21	0,121	1,8	17,4	0,4
Шлам + КМ	68,9	70,2	48,4	28,1	0,28	0,130	3,8	16,6	0,3
Шлам + КП	69,2	69,7	48,2	27,7	0,25	0,131	3,6	16,7	0,3

железа из его оксида Fe₂O₃ при температуре 1200 К составляет 0,925, при 1300 – 1500 К достигает максимального значения – 0,967. Восстановление железа термодинамически возможно оксидом углерода СО и водородом. При температуре 1200 К конденсированные и газообразные продукты восстановления имеют следующие составы: 89,6 % (об.) Fe; 9,3 % FeO; 1,1 % С; 46,0 % СО; 32,8 % Н₂; 11,3 % Н₂O; 9,9 % СО₂. В связи с участием водорода в восстановлении в конденсированных продуктах присутствует свободный углерод в количестве 2,4 и 3,8 % при соотношении Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4/2,7 : 3,2/3,6, что свидетельствует о целесообразности использования для металлизации шихт с недостатком (примерно 10 %) полукокса. Экспериментально исследованы процессы металлизации шихт составов: оксидсодержащие компоненты (оксид железа Fe₂O₃, окалина, шлам) – буроугольный полукок, коксовые мелочь и пыль. Проведена металлизация при температуре 1173 К и длительности 40 мин и выполнен сопоставительный анализ ее показателей для брикетированных шихт шести видов: окалина – буроугольный полукок, коксовые мелочь и пыль, шлам – буроугольный полукок, коксовые мелочь и пыль. Определены степень металлизации и содержание металлического железа, составляющие при использовании буроугольного полукокса 97,5 и 90,2 % для окалины, 97,5 и 71,3 % для шлама, коксовой мелочи 70,7 и 61,9 % для окалины, 68,9 и 48,4 % для шлама, коксовой пыли 72,1 и 62,6 % для окалины, 69,2 и 48,2 % для шлама. Получены математические модели, описывающие зависимость степени металлизации от температуры, ее длительности, реакционной способности восстановителя и содержания в нем летучих веществ. Установлены оптимальные температурно-временные условия металлизации брикетированной шихты окалина – буроугольный полукок с реакционной способностью 3,72 см³/(г·с): температура 1173 К при длительности 40 мин. Установлены физико-химические преимущества буроугольного

полукокса по сравнению с традиционными углеродистыми восстановителями. Проведена физико-химическая аттестация продуктов металлизации, включающая исследование их фазового, химического, гранулометрического составов и морфологии. Продукты металлизации брикетированной шихты окалина – буроугольный полукок по степени металлизации, содержанию серы, фосфора, углерода, пустой породы соответствуют требованиям, предъявляемым к металлизированным продуктам для производства электростали.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Люнген Х.Б., Петере М., Шмеле П. Производство чугуна // Черные металлы. 2010. № 9. С. 52 – 66.
2. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – М.: Металлургия, 2007. – 320 с.
3. Kirschen M., Badr K., Pfeifer H. Influence of direct reduced iron on the energy balance of the electric arc furnace in steel industry // Energy. 2011. Vol. 36. No. 10. P. 6146 – 6155.
4. Takamatsu N., Nobuhiko T., Hatanaka A., Kaku H., Saitoh G. Development of iron-making technology // Nippon Steel Technical Report. 2012. No. 101. P. 79 – 88.
5. Dinel't V.M., Strakhov V.M., Livenets V.I., Nikishanin M.S., Anikin A.E., Surovtseva I.V. Production of unroasted briquets based on small lignite semicoke particles from Kansko-Achinsk coal // Coke and Chemistry. 2008. Vol. 51. No. 9. P. 370 – 375.
6. Dinel't V.M., Anikin A.E., Strakhov V.M. Reduction of iron ore by means of lignite semicoke // Coke and chemistry. 2011. Vol. 54. No. 5. P. 165 – 168.
7. Zhang Yang, Man Rui-lin, Ni Wang-dong, Wang Hui. Selective leaching of base metals from copper smelter slag // Hydrometallurgy. 2010. Vol. 103. No. 1-4. P. 25 – 29.
8. Zhang Y.Y. Development prospect of rotary hearth furnace process in China // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 746. P. 533 – 538.
9. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Hodosov I.E. The use of coal in a solid phase reduction of iron oxide // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 91. No. 1. Article 012045.
10. Golodova M.A., Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Rybenko I.A. A study on reduction processes of elements in the system V₂O₅-Si // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. No. 1. Article 012006.

11. Wiesinger H. Status, realized improvements and future potentials of the Corex technology // *Stahl und Eisen*. 2002. Vol. 122. No. 6. P. 23 – 28.
12. Tsybmal V.P., Kozhemyachenko V.I., Rybenko I.A. etc. Background and principles of self-organizing jet-emulsion metallurgical unit // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 150. No. 1. Article 012018.
13. Ровин С.П., Калининченко А.С., Ровин Л.Е. Возвращение дисперсных металлоотходов в производство // *Литье и металлургия*. 2019. № 1. С. 45 – 48.
14. Аникин А.Е., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование физико-химических характеристик оксиджелезосодержащего техногенного сырья // *Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. 2018. № 9. С. 107 – 112.
15. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород. – СПб.: Наука, 2006. – 292 с.
16. Дигонский С.В. Газофазные процессы синтеза и спекания тугоплавких веществ (карбид кремния, пирографит, алмаз, кубический нитрид бора). – М.: ГЕОС, 2013. – 464 с.
17. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа в присутствии углерода // *Вестник ЮУрГУ. Металлургия*. 2012. № 15. С. 53 – 59.
18. Якушевич Н.Ф., Строкина И.В., Полях О.А. Термодинамические закономерности фазово-химического равновесия в системе Fe–C–O₂–H₂ // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2012. № 4. С. 9 – 17.
19. Якушевич Н.Ф., Строкина И.В., Полях О.А. Определение параметров окислительно-восстановительных процессов в системе Fe–C–O₂–H₂ // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2011. № 8. С. 13 – 18.
20. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. – 108 с.

Поступила в редакцию 28 января 2020 г.
После доработки 21 февраля 2020 г.
Принята к публикации 25 февраля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 5, PP. 335–343.

TECHNOLOGICAL MODES OF EFFICIENT METALLIZATION OF IRON-OXIDE-CONTAINING WASTE FROM METALLURGICAL PRODUCTION

A.E. Anikin, G.V. Galevskii, V.V. Rudneva

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia

Abstract. During the research, rolled scale and gas cleaning slimes from oxygen-converter workshop No. 1 of JSC “EVRAZ ZSMK” were used as iron-oxide-containing materials. Semi-coke from brown coals of the Berezovskoye deposit of the Kansk-Achinsk basin (temperature of semi-coking is 750 °C), coke fines of PJSC “Coke” and dust from coke dry-quenching plant of JSC “EVRAZ ZSMK” were used as carbon reducing agents. Total iron, FeO and Fe₂O₃ oxides amount to 73.3, 75.5 and 20.9 % in scale, 41.2, 4.7 and 53.7 % in sludge, respectively. Sludge also contains 4.3 % of total carbon and 20.6 % of CaO. Brown-coal semi-coke, coke fines and coke dust contains carbon and volatiles 94.05 and 9.5 %, 97.50 and 2.1 %, 97.47 and 1.6 % on dry ashless weight, respectively. For metallization of furnace charges with composition: scale, slime–semi-coke, coke fines, dust with addition of 10 % water-soluble binding–molasses, strong unroasted briquettes were pressed. Metallization modes of analyzed charge compositions were thermodynamically predicted and technologically determined. Metallization degree and metal iron content at usage of brown-coal semi-coke were found to be 97.5 and 90.2 % for scale, 97.5 and 71.3 % for sludge; of coke fines: 70.7 and 61.9 % for scale, 68.9 and 48.4 % for sludge; of coke dust: 72.1 and 62.6 % for scale, 69.2 and 48.2 % for sludge. The possibility of achievement the metallization degree of 97.0 – 98.0 % was established for briquetted charge from scale – brown-coal semi-coke with 92.0 – 93.0 % of total iron, 89.8 – 90.6 % of metallic iron, 2.8 – 3.2 % of FeO, 0.06 – 0.08 % of S, 0.016 – 0.018 % of P, 1.7 – 1.9 % of C, 1.0 – 1.2 % of CaO and 0.25 – 0.35 % of MgO at 1173 K and duration of 40 min.

Keywords: metallization, rolling scale, gas cleaning slimes of converter production, brown-coal semi-coke, coke fines, coke dust, metallized products for production of electric steel.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-5-335-343

REFERENCES

1. Lyungen Kh.B., Peters M., Shmele P. Production of pig iron. *Chernye metally*. 2010, no. 9, pp. 52–66. (In Russ.).

2. Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza* [Iron metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 2007, 320 p. (In Russ.).
3. Kirschen M., Badr K., Pfeifer H. Influence of direct reduced iron on the energy balance of the electric arc furnace in steel industry. *Energy*. 2011, vol. 36, no. 10, pp. 6146–6155.
4. Takamatsu N., Nobuhiko T., Hatanaka A., Kaku H., Saitoh G. Development of iron-making technology. *Nippon Steel Technical Report*. 2012, no. 101, pp. 79–88.
5. Dinel't V.M., Strakhov V.M., Livenets V.I., Nikishanin M.S., Anikin A.E., Surovtseva I.V. Production of unroasted briquets based on small lignite semicoke particles from Kansk-Achinsk coal. *Coke and Chemistry*. 2008, vol. 51, no. 9, pp. 370–375.
6. Dinel't V.M., Anikin A.E., Strakhov V.M. Reduction of iron ore by means of lignite semicoke. *Coke and Chemistry*. 2011, vol. 54, no. 5, pp. 165–169.
7. Zhang Yang, Man Rui-lin, Ni Wang-dong, Wang Hui, Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy*. 2010, vol. 103, no. 1-4, pp. 25–29.
8. Zhang Y.Y. Development prospect of rotary hearth furnace process in China. *Advanced Materials Research*. 2013, vol. 746, pp. 533–538.
9. Nokhrina O.I., Rozhihina I.D., Hodosov I.E. The use of coal in a solid phase reduction of iron oxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015, vol. 91, no. 1, article 012045.
10. Golodova M.A., Rozhihina I.D., Nokhrina O.I., Rybenko I.A. A study on reduction processes of elements in the system V₂O₅–Si. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, no. 1, article 012006.
11. Wiesinger H. Status, realized improvements and future potentials of the Corex technology. *Stahl und Eisen*. 2002, vol. 122, no. 6, pp. 23–28.
12. Tsybmal V.P., Kozhemyachenko V.I., Ryabenko I.A. etc. Background and principles of self-organizing jet-emulsion metallurgical unit. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, no. 1, article 012018.
13. Rovin S.P., Kalinichenko A.S., Rovin L.E. Return of dispersed metal waste to production. *Lit'e i metallurgiya*. 2019, no. 1, pp. 45–48. (In Russ.).
14. Anikin A.E., Galevskii G.V., Rudneva V.V. Study of physicochemical characteristics of iron-oxide-containing technogenic raw materials. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2018, no. 9, pp. 107–112. (In Russ.).

15. Digonskii S.V., Ten V.V. *Neizvestnyi vodorod* [Unknown hydrogen]. St. Petersburg: Nauka, 2006, 292 p. (In Russ.).
16. Digonskii S.V. *Gazofaznye protsessy sinteza i spekaniya tugo-plavkikh veshchestv (karbid kremniya, pirografit, almaz, kubicheskii nitrid bora)* [Gas-phase processes of synthesis and sintering of refractory substances (silicon carbide, pyrographite, diamond, cubic boron nitride)]. Moscow: GEOS, 2013, 464 p. (In Russ.).
17. Vyatkin G.P., Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. System analysis of iron oxides reduction in atmosphere of water gas in presence of carbon. *Vestnik YuUrGU. Metallurgiya*. 2012, no. 15, pp. 53–59. (In Russ.).
18. Yakushevich N.F., Strokina I.V., Polyakh O.A. Thermodynamic laws of phase-chemical equilibrium in the Fe–C–O₂–H₂ system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 4, pp. 9–17. (In Russ.).
19. Yakushevich N.F., Strokina I.V., Polyakh O.A. Determination of parameters of redox processes in Fe–C–O₂–H₂ system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 8, pp. 13–18. (In Russ.).
20. Vershinin V.I., Pertsev N.V. *Planirovanie i matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo eksperimenta* [Planning and mathematical processing of results of a chemical experiment]. Omsk: Izd-vo OmGU, 2005, 108 p. (In Russ.).

Information about the authors:

A.E. Anikin, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Non-Ferrous Metallurgy and Chemical Engineering”*
(kafcmetsibsiiu.ru)

G.V. Galevskii, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Non-Ferrous Metallurgy and Chemical Engineering”*

V.V. Rudneva, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Non-Ferrous Metallurgy and Chemical Engineering”*

Received January 28, 2020

Revised February 21, 2020

Accepted February 25, 2020