

**УГЛЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПЫЛЕЙ И ШЛАМОВ
ОСНОВНЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ
ОКАТЫШЕЙ**

Введение. На металлургических предприятиях в водогазоочистных системах агломерационного, доменного, сталеплавильного и прокатного производств ежегодно (текущий выход) образуется сотни тысяч и накоплено (в гидрозолопородоотвалах и шламохранилищах) миллионы тонн железосодержащих пылей и шламов (ЖПШ).

Оценка указанных ЖПШ как вторичного железосодержащего сырья показала, что массовая доля железа в них составляет от 40 до 72 %, что свидетельствует об их высокой ценности как металлургического сырья. С целью снижения затрат на складирование, удовлетворения требований по защите окружающей среды, а также замены дефицитных и дорогостоящих железорудного сырья и металлолома целесообразно вовлечение ЖПШ в полном объеме (текущие и накопленные) в сферу ресурсопотребления предприятия.

Анализ существующего положения по переработке и утилизации некондиционных ЖПШ показал [1], что из разработанных к настоящему времени способов переработки (гравитационные, гидрометаллургические, хлорирующего обжига, пирометаллургические) наибольшее распространение в практике металлургических предприятий получили пирометаллургические способы, сочетающие в себе процессы восстановления оксидов железа, цинка, свинца с возгонкой восстановленного цинка и других вредных для металлургического производства примесей, реализация которых, в большинстве своем, осуществляется во вращающейся трубчатой печи, а технологические схемы переработки аналогичны применяемой в цветной металлургии – «Вельц-процессу».

Нами разработана [2] новая эффективная технология переработки различных видов некондиционных железосодержащих отходов водогазоочисток металлургических предприятий. Технология основана на оптимальном технологическом режиме, испытанном [2, 3] в опытно-промышленных условиях ОАО «НЛМК» с использованием проб ЖПШ нескольких металлургических предприятий (ОАО «Макиевский металлургический комбинат» и Мариупольский МК им. Ильича, Енакиевский и Донецкий металлургические заводы – Украина; ОАО «НЛМК») и ОАО «ММК» – Российская Федерация. Выбранные образцы по качественному и количественному составам и физико-химическим свойствам являлись представительными некондиционными ЖПШ для всех предприятий черной металлургии.

В основу технологии положен принцип: получение сырьевой смеси с высокой степенью однородности, ее окомкование и термообработка во вращающейся печи. Основные компоненты – ЖПШ, вспомогательные – пылевидные отходы обжига доломита, отходы производства извести, маслоотходы прокатного производства, общезаводские отработанные нефтепродукты, отходы коксохимического производства. Нефтепродукты, входящие в состав маслокалиносодержащих отходов и общезаводские отработанные нефтепродукты обеспечивают возможность замены традиционного твердого восстановителя (кокс, уголь).

Термическая переработка окомкованной сырьевой смеси во вращающейся печи (технологическая схема, обеспечивающая технологию переработки, описана нами в [4]) с целью получения металлизированного продукта требует соответствующих условий обработки – восстановительная среда, определенная температура и давление в восстановительной зоне, на входе и выходе из печи.

Изложение основного материала. В данной работе, с целью определения оптимального режима по переработке сырьевой смеси, проведены опытные исследования процессов восстановления цинка, возгонки и отгонки из реакционной зоны, железа из его оксидов при различных соотношениях компонентов.

Для расчетов количественного состава шихты были использованы следующие оптимальные соотношения (массовые) основных (ЖПШ) и вспомогательных (кальций- или магнийсодержащие продукты) компонентов:

шлам прокатный: смесь остальных видов ЖПШ – (0,04–1,0):1;

пыль известковая (или пыль доломитосодержащая): смесь всех видов ЖПШ – (0,06–0,0095):1.

Указанные соотношения получены с помощью энтропийного метода [5], позволяющего рассчитывать равновесные концентрации компонентов химических реакций, протекающих при термообработке (от 950 до 1450 °С) шихты и оценить начальные концентрации компонентов шихты.

На основании анализа существующего опыта по дозировке материалов, аналогичных исследуемой

шихте, выбран способ дозировки, который заключается в следующем: ЖПШ, Са- или Mg - содержащие продукты, порошок бентонитовой глины дозируются из расходных бункеров в смесители электронными проходными весовыми дозаторами; гомогенизированная шихта из смесителя подается на окомкователь с помощью тарельчатого питателя ДТ-240 с автоматической стабилизацией нагрузки, смонтированного совместно с окомкователем.

Существенным фактором, влияющим на формирование структуры конечного (металлизованного) продукта, является гомогенность сырьевой смеси. В работе установлено, что степень гомогенизации смешиваемых исходных материалов в значительной мере зависит от порядка их смешивания и от типа смесительного аппарата.

Оптимальным порядком смешивания является: смешивание железосодержащих пылей и шламов (кроме шлама прокатного), затем смешивание полученной массы и шлама прокатного в стержневых мельницах; смешивание смеси ЖПШ и известь (или доломит) содержащей пыли в двухвальном смесителе.

С целью получения окускованного металлизованного продукта гомогенизированную шихту перед термической обработкой окомковывают. На основании анализа, существующего опыта по окомкованию шихт, аналогичных шихте указанного выше состава, выбран способ окомкования в дисковом (тарельчатом) окомкователе с добавкой, в качестве жидкой фазы, необходимого количества жидких маслоотходов или отработанных масел, распыляемых над движущей массой форсункой. При этом получены окатыши, близкие по форме к сферической (содержание в продукте фракций 10 мм составляет 1–2 %, 20–16 мм – 98–99 %) с прочностью 4,41 МПа и влажностью не выше 8 %. Удельный расход маслоотходов на окомкование составляет 0,0045–0,005 л/т шихты. Оптимальные параметры окомкования: при $d = 3,0$ м тарелки угол наклона – 45° , скорость вращения – 15–20 об/мин. Для примера, в таблице 1 приведен химический состав сырых окатышей, полученных из ЖПШ «ММК» (РФ).

Таблица 1 – Химический состав окомкованных (сырых) окатышей

Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Cr	Zn	Pb	P	S	C	H ₂ O	Сод. нефтепрод.	Сод. бентонита
51,00	17,9	49,8	3,0	5,9	1,3	6,9	1,1	0,4	0,1	0,1	0,09	0,1	0,9	0,1	0,1	0,3	0,0	10,4	0,54	0,37

Опыты показали, что повышение прочности более 4,41 МПа, например, сушкой, нецелесообразно, ввиду снижения, из-за появления значительных диффузионных сопротивлений, степени возгонки цинка при восстановительной обработке окатышей. В то же время указанная прочность вполне удовлетворительна для перемещения сырых окатышей к месту их переработки.

Термическая переработка сырьевой смеси во вращающейся печи с целью получения металлизованного продукта требует соответствующих условий обработки – восстановительная среда, определенные температура и давление в восстановительной зоне, на входе и выходе печи. Режим обезвоживания смеси и восстановления металлов из их соединений обеспечивается путем обработки сырьевой смеси продуктами сжигания жидких маслоотходов в циклонной печи, при соответствующих коэффициентах расхода воздуха ($\alpha < 1$) и температуре сжигания, и продуктами пиролиза нефтепродуктов, содержащихся в сырьевой смеси. В процессе испытаний было установлено, что при различных коэффициентах расхода воздуха и температурах органические соединения маслоотходов, вследствие их сложного состава претерпевают различные превращения. При коэффициенте расхода воздуха 1,0–1,2 и температуре сжигания не ниже 1000°C все органические соединения практически полностью окисляются с малым химическим недожогом (содержание в отходящих газах CO – до 0,2 % (об.)), а при коэффициенте расхода $< 0,9$ и температуре более 1150°C (оптимальная температура $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$) из распрыленных капель, за время их витания в топке, легкие углеводороды испаряются и окисляются с образованием оксида углерода (содержание в отходящих газах CO – 5–12 % (об.)), а тяжелые ароматические углеводороды глубоко разлагаются (пиролизуются) с образованием углеродсодержащих восстановителей (оксид углерода, метан, сажа) и водорода с общим содержанием 10–15 % (об.). В такой восстановительной среде оксиды металлов, входящие в состав маслоотходов, практически полностью восстанавливаются до свободного металла с образованием железного порошка.

В процессе пиролиза масел шлама прокатного протекают сложные химические реакции, характер которых определяется составом шлама и условиями процесса. Сущность химических превращений харак-

теризується двома групами реакцій – первичних реакцій розпаду (деструкції), ведучих к образованию большого количества свободных радикалов и вторичных реакцій – синтеза новых углеводородов, образующихся в результате реакцій асоціації продуктів, термического розпаду.

Для исследования термических преобразований шлама прокатного производства был применен метод дифференциально-термического анализа, позволяющего изучить тепловые изменения в процессах превращения шлама при нагревании путем измерения разности температур образца и инертного вещества, а также изучить характер изменения массы компонентов в процессе нагревания, так как реакции деструкции протекают с удалением летучих из реакционной зоны.

Исследования проведены на дериватографе «Паулик, Паулик и Эрдэй» (Венгрия) в следующем режиме: скорость нагрева 10 °С/мин, конечная температура процесса – 900 °С; подача воздуха отсутствовала.

На рисунке 1 представлена дериватограмма шлама прокатного ОАО «ММК», имеющая следующие кривые: кривую термических эффектов (ДТА), кривую потери массы (ТГ) и дифференциальную кривую изменения скорости потери массы (ДТГ).

На термограмме имеются характерные пики, связанные с протеканием тех или иных процессов термодеструкции. Эндотермический эффект, наблюдаемый при температурах 100–180 °С связан с затратой тепла на испарение влаги. Глубина этого пика и содержание воды находятся в прямой зависимости. Кривая потери массы, характер ее изменения в этом температурном интервале указывают на содержание влаги около 36 % (мас.). Помимо влаги здесь выделяются легкие углеводороды (около 5 % (мас.)), переходящие в парогазовую фазу при этих температурах.

При температуре 280–300 °С наблюдается начало второго эндотермического эффекта, связанного с началом термодеструкционных процессов. Сравнивая характер термограммы в этом температурном интервале с динамикой потери массы, можно заметить, что «вторая ступень» потери массы – газовыделение основной массы летучих продуктов термодеструкции, – начинается при температуре 240 °С.

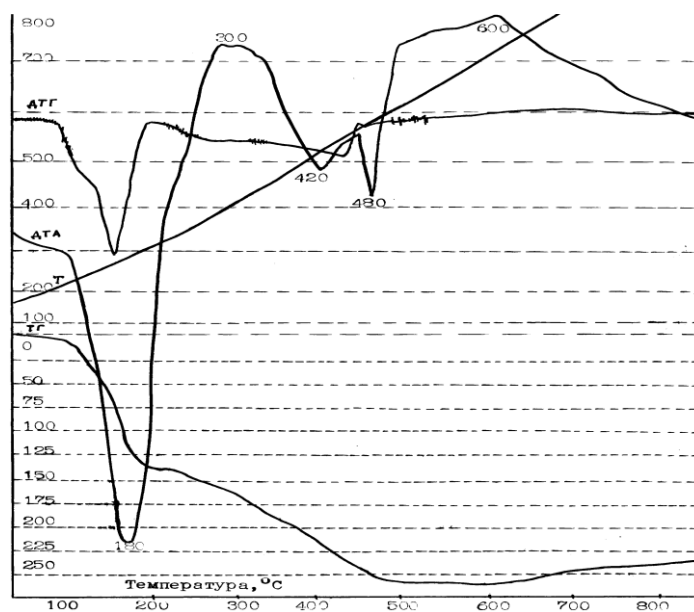


Рисунок 1 – Дериватограмма прокатного шлама

Несовпадение начала эндотермического эффекта и начала выделения летучих веществ свидетельствует о том, что газовыделению предшествует скрытый период термодеструкции нефтепродуктов шлама. Этот разрыв в некоторой степени объясняется трудностью эвакуации газообразных веществ из массы образца, вследствие чего газовыделение несколько задерживается. Этот эндотермический эффект заканчивается при температуре 420 °С. Потеря массы в этом интервале составляет 25 %.

При температуре 480 °С наблюдается еще один эндотермический эффект, связанный с термодеструкцией более термостойких структур нефтепродуктов, доля которых, судя по кривым потери массы, невелика.

Термодеструкционные процессы заканчиваются пиком при 480 °С, который является следствием начала экзотермического эффекта, связанного с состоянием высокой активности остатков деструкции ввиду образования свободных радикалов и началом реакцій поликонденсации. Обычно реакции поликонденсации сопровождаются положительным тепловым эффектом. Судя по характеру приведенной термограммы, экзотермический эффект имеет место при температурах вплоть до 600 °С. При дальнейшем по-

вышении температуры (до 700 °С) наблюдается экзoeffект, объясняемый тем, что в этой области температур происходит увеличение межсеточной упорядоченности и рост конденсированных углеродистых сеток с одновременным отсутствием водорода.

Таким образом, пиролиз шлама прокатного и получение из него газообразного и твердого углеродсодержащего восстановителя складывается из следующих стадий:

100–180 °С – стадия сушки, удаления влаги;

240–480 °С – протекание процессов термодеструкции, образование свободных радикалов, выделение парогазовых продуктов (углеводородов, кипящих в этом температурном интервале);

480–600 °С – развитие процессов поликонденсации; начало образования твердого остатка (сажа);

600–900 °С – рост конденсированных углеродистых сеток, дальнейшее формирование структуры твердого остатка.

В условиях термообработки во вращающейся печи термодеструкционные процессы в сырьевой смеси практически совмещены во времени. Как показал анализ парогазовых проб, удаление влаги происходит в начале печи (примерно до 1/5 ее длины), образование высокорекреационных форм восстановителей – примерно от 2/5 до 4/5 длины печи (реакционная восстановительная зона). Причем, в реакционной зоне, в силу мощного развития восстановительных процессов, процессы поликонденсации практически подавлены, а образующийся активный углерод газифицируется с образованием оксида углерода.

С целью определения оптимального режима по переработке сырьевой смеси были проведены исследования процессов восстановления цинка, его возгонки и отгонки из реакционной зоны, железа из его оксидов при различных соотношениях в ней компонентов. Коэффициент расхода воздуха на окисление топлива в циклонной печи изменяли от 0,45 до 0,95; температуру теплоносителя – от 900 до 1500 °С при разрежении во вращающейся печи от 14 до 165 Па и температуре отходящих продуктов обработки в пределах 400–750 °С.

Углетермическое восстановление оксидов металлов относится к числу сложнейших гетерогенных процессов и может рассматриваться как комплекс последовательных и параллельных этапов. Ими являются химические превращения, происходящие на реакционных поверхностях частиц компонентов смеси, процессы подвода восстановителя извне и отвода газообразных продуктов восстановления из реакционной зоны посредством диффузии.

Роль каждого из химических превращений и этапов переноса масс в суммарном процессе термодеструкции и восстановления зависит от температуры и давления в системе, природы углеродистого восстановителя и оксидов металлов, степени контактирования фаз и степени восстановления.

Учитывая достаточно совершенный контакт компонентов шихты с восстановителем (органические соединения нефтепродуктов) и многократный избыток высокорекреационного восстановителя, можно утверждать, что доминирующую роль в процессе восстановления металлов играют прочность ряда химических соединений цинка (ферриты, сульфаты, силикаты, сульфиды), скорость диссоциации оксидов металлов и диффузия (отгонка) летучих металлов (цинк, свинец).

Как показали термодинамические расчеты в среде газообразных восстановителей (H₂, CH₄, CO) и углерода, восстановление железа из его оксидов протекает по такой схеме:

– восстановление оксида железа до магнетита завершается при температуре до 700 °С;

– восстановление магнетита до закиси железа – в интервале 700–900 °С

– восстановление закиси железа до свободного металла завершается при температуре 1150–1200 °С

Процесс восстановления металлического железа можно представить в виде следующих окислительно-восстановительных реакций:



Результаты экспериментальных исследований по восстановлению железа из его оксидов, в которых степень металлизации определяли по результатам химического анализа образцов конечного металлизированного продукта, представлены на рис. 2. Из этого рисунка видно, что температура обработки положительно влияет на восстановление оксидов железа при всех исследованных коэффициентах расхода воз-

духа. Наиболее интенсивно процесс металлизации протекает в первые 5–15 мин. обработки. Максимальная степень металлизации (около 99 %) достигнута при коэффициенте расхода воздуха (а) на сжигание топлива 0,5–0,9 и температуре обработки от 1150 до 1450 °С. В атмосфере, содержащей кислород и углекислоту (а=0,95–1,2) наблюдается вторичное окисление восстановленного железа. Повышение температуры (>1250 °С) несколько замедляет вторичное окисление, что связано, по-видимому, с развитием процессов оплавления металлического железа, которые вызывают и уменьшение реакционной поверхности.

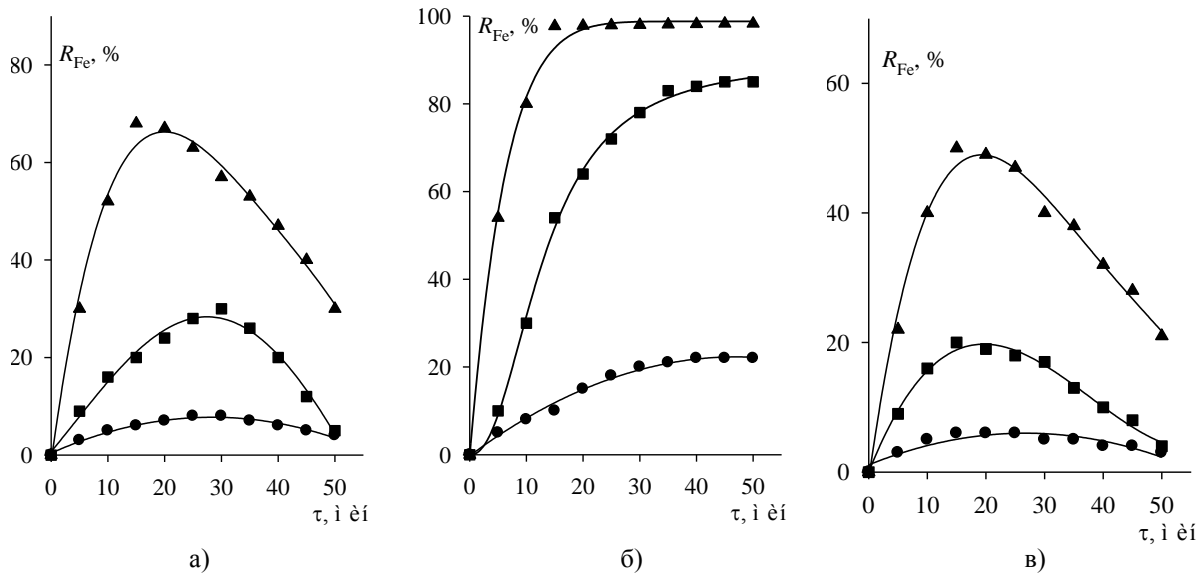


Рисунок 2 – Зависимость степени металлизации (R_{Fe}) от коэффициента расхода воздуха (α) на сжигание топлива, температуры теплоносителя (t , °С) и времени (τ) обработки сырьевой смеси:

а) $\alpha = 0,5 \div 0,9$; б) $\alpha = 0,95 \div 1,00$; в) $\alpha = 1,0 \div 1,2$. В диапазоне температур:

- ▲— $t \div 1150 \text{ \AA} 1450 \text{ } ^\circ\text{N}$
- $t \div 1000 \text{ \AA} 1150 \text{ } ^\circ\text{N}$
- $t \div 900 \text{ \AA} 1000 \text{ } ^\circ\text{N}$

Согласно данным, приведенным в [6,7], зависимость давления насыщенного пара цинка (P_{Zn}) в интервале от температуры его плавления (420 °С) до температуры кипения цинка (907 °С) описывается уравнением:

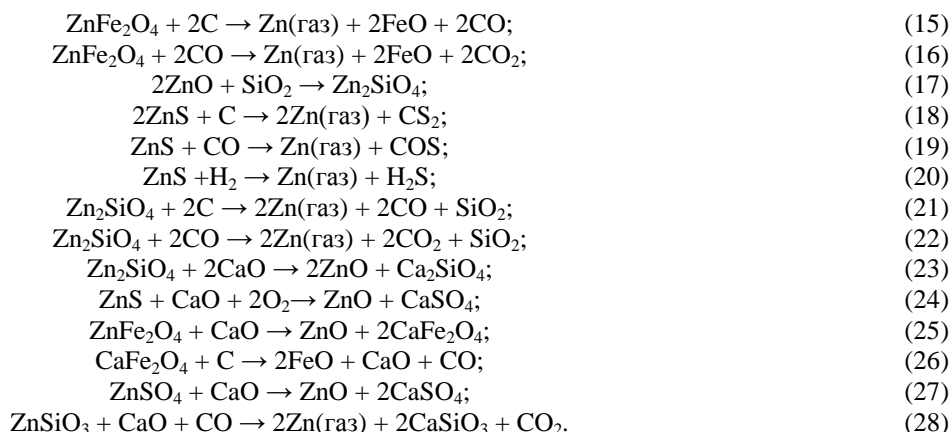
$$\lg P_{Zn} = - 882,59T^{-1} - 0,1661\lg T + 1,645.$$

Из уравнения следует, что при температуре 907 °С давление паров цинка равно атмосферному. Дальнейший анализ этого уравнения показывает, что повышение температуры приводит к резкому возрастанию давления насыщенного пара, которое при 950 °С составляет 152,6 кПа, а при 1200 °С – 967,9 кПа. Таким образом, при высоких температурах в восстановительной атмосфере цинк имеет высокие парциальные давления насыщенного пара и может быть удален из сырых железосодержащих окатышей (ЖО).

С целью изучения условий, влияющих на восстановимость цинка из его соединений, диффузию (возгонку) его паров и удаление из реакционной зоны, исследования по обесцинкованию ЖО были проведены в два этапа: на первом этапе исследовались образцы ЖО без добавки кальций- или магнийсодержащих продуктов, на втором – с добавками.

Реакции восстановления цинка из его соединений по обоим этапам обесцинкования ЖО можно представить в виде следующих уравнений:





Результаты исследований представлены в виде графических зависимостей: по первому этапу – на рисунках 3–5, по второму этапу – на рисунке 6. Из рис. 3 видно, что имеются две основные области процесса отгонки, лежащие в интервале температур 950–1080 °С и 1080–1200°С. Это объясняется тем, что по мере продвижения шихты в восстановительную зону происходит вытеснение зоны реакции восстановления из объема слоя шихты на ее поверхность с соответствующим резким увеличением скорости возгонки паров цинка (переход на диффузионный режим отгонки).

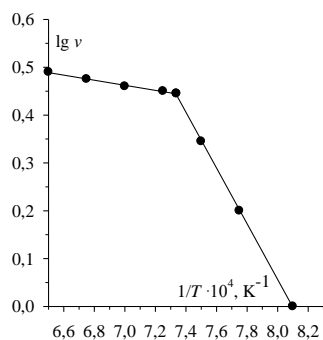


Рисунок 3 – Зависимость скорости (v) отгонки Zn от обратной температуры (1/T) при одинаковой скорости вращения печи, времени обработки сырьевой смеси и коэффициенте расхода воздуха на сжигание топлива

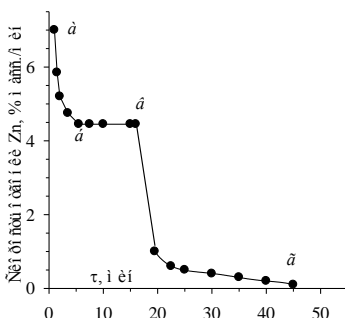


Рисунок 4 – Изменение скорости отгонки Zn во времени (τ) при 1150 °С, скорости вращения печи 2 об/мин и коэффициенте расхода воздуха 0,7

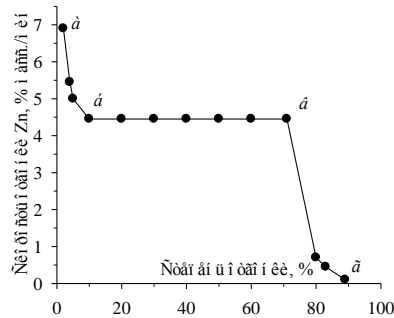


Рисунок 5 – Зависимость скорости отгонки Zn от степени ее полноты, при 1150 °С, скорости вращения печи 2 об/мин и коэффициенте расхода воздуха 0,7.

В связи с этим возрастает роль скорости обновления поверхности, т.е. скорости перемешивания шихты. Но прежде чем перейти к обсуждению этого вопроса, следует рассмотреть влияние различной прочности ряда соединений цинка, разлагаемых с образованием летучего металла, на скорость отгоночного процесса. На рис. 4 и 5 приведены изотермы скорости отгонки цинка, полученные при 1150 °С, на которых явно выражены два излома: первый соответствует отгонке до 20 % Zn и трехминутной выдержке шихты в печи, второй – отгонке 5–80 % Zn и 20-минутной выдержке. Между изломами скорость отгонки остается постоянной. Поскольку опыты проводились при избытке восстановителя в шихте, т.е. в условиях, обеспечивающих влияние на скорость процесса отгонки только содержания цинка, следует предположить, что цинк находится в ЖО в форме различных соединений и обуславливает полученные изломы на кривых скорости процесса. Действительно, рентгеноструктурный анализ ЖО показал, что примерно 2 % общего содержания цинка в шихте находится в металлическом состоянии, примерно 14 % – в виде оксида, примерно 69 % – в виде силиката и феррита и оставшиеся 15 % – в различных других формах (сульфат, сульфид и др.). Исходя из этого, можно следующим образом расшифровать полученную зависимость скорости отгонки цинка:

- участок а – б выражает зависимость скорости отгонки цинка, содержащегося в ЖО в виде металла;
- участок б – в соответствует зависимости скорости процесса при восстановлении оксида цинка;
- участок в – г – изменение скорости при незначительной степени восстановления цинка из силиката,

феррита и прочих соединений.

Как было показано выше, при 1150 °С процесс отгонки протекает в диффузионной области, причем кинетическая изотерма имеет два излома. По-видимому, следует остановиться на этом вопросе с точки зрения лимитирующего диффузионного этапа. В самом деле, если причиной возникновения изломов на кинетической кривой является химический фактор, т.е. различная прочность восстанавливаемых соединений, то следует выяснить как этот фактор отражается на физическом процессе диффузии, который в обоих случаях является лимитирующей стадией процесса. Очевидно, в объеме печи происходят следующие явления: диффузия паров цинка и продуктов сжигания топлива, поступающих из циклонной печи, в массе шихты; взаимодействие продуктов сжигания с соединениями цинка в месте их встречи – фронте реакций восстановления; диффузия газообразных продуктов восстановления в массе шихты и удаление их и паров цинка из объема печи.

Опыты показали, что изменения скорости вращения печи (интенсивность перемешивания шихты) не влияют на степень отгонки цинка, восстановленного из свободного его оксида и начинают заметно сказываться лишь во время отгонки цинка, восстановленного из трудновосстановимых его соединений. Как показали термодинамические расчеты, при 1150 °С диффузия паров цинка, полученных восстановлением его свободного оксида, должна протекать в условиях большого градиента давления, ускоряющего процесс отгонки. Этот градиент снижается, в среднем, в 7,5 раза при переходе к отгонке паров цинка, полученных из связанных форм оксида, что, очевидно, вызывает резкое изменение соотношения скоростей диффузии паров цинка и продуктов сжигания топлива, и в свою очередь, снижает степень обесцинкования ЖО (степень обесцинкования составляет примерно 16 %).

Для интенсификации процесса отгонки паров цинка требуются мероприятия, которые бы способствовали совмещению процессов разложения трудновосстановимых соединений цинка и его восстановления с процессом восстановления из свободного его оксида. Такое совмещение возможно при обработке ЖО с добавками кальций- или магнийсодержащих продуктов. При этом, как и в случае восстановления железа, максимальная степень удаления цинка из ЖО (99,99 %) достигнута при коэффициенте расхода воздуха $\alpha=0,5-0,9$ и температуре обработки от 1150 до 1450 °С (рис. 6), а скорости восстановления цинка и отгонки его возгонов (средние по массе), соответственно, равные 3,9–4,3 и 4,3–4,6 % мас./мин., идентичны данным, приведенным на рис. 4 и 5 для оксида цинка (участок б–в). Указанные добавки способствуют разложению ферритов, силикатов, сульфатов, сульфидов цинка с образованием оксида цинка и соответствующих ферритов, сульфатов и силикатов кальция или магния, что связано с более высоким термодинамическим сродством оксидов железа и кремния к оксидам кальция или магния, чем к оксиду цинка. Кроме того, указанные добавки способствуют увеличению тугоплавкости шихты и температурного интервала спекаемости металлизированного продукта, в результате чего в зоне восстановления металла не образуется оплавленного материала, что обеспечивает увеличение скорости восстановления и возгонки цинка из шихты почти вдвое и степени обесцинкования до 99,99 %.

Опыты показали, что отгонку паров цинка из восстановительной зоны можно интенсифицировать уменьшением толщины слоя паров, прилегающего к поверхности шихты, за счет создания разрежения в зоне восстановления не выше 160 Па при перемешивании шихты, что возможно только в условиях вращающейся печи.

После завершения процессов отгонки цинка и металлизации шихты примерно на 1/5 длины печи от выхода происходит окончательное формирование структуры металлизированного продукта: резкая усадка, оплавление поверхности и уплотнение структуры кусков при одновременном росте сопротивления их раздавливанию (в холодном состоянии). Металлизированный продукт на воздухе склонен к вторичному окислению и даже самовозгоранию, которое начинается вследствие интенсивного протекания экзотермических реакций окисления свежевосстановленного железа кислородом воздуха и парами воды.

Анализ результатов исследований по самовозгоранию конечного продукта показал, что оплавленная поверхностная пленка пористого продукта предотвращает окисление восстановленного железа и развитие кристаллохимических превращений, способствующих самовозгоранию продукта. Установлено также, что основными условиями, обеспечивающими получение металлизированного продукта, устойчивого против самовозгорания являются: высокая степень металлизации и однородность продукта по гранулометрическому составу; равномерное охлаждение продукта до температуры ниже 50 °С; хранение готового продукта в условиях, исключающих интенсивный обмен воздуха, например, в герметичных контейнерах марки СК-2-5.

При изучении физико-механических и металлургических свойств получаемого металлизированного продукта установлено следующее:

По металлизированным окатышам: средний химический состав продукта следующий (% , мас.): Fe_{общ} – 90,18; Fe_{мет} – 87,88 (степень металлизации 97,45 %); FeO-2,96; CaO-3,66; MgO-0,61; SiO₂-2,46; Al₂O₃ – 0,82; C – 1,60; S – не более 0,003; Zn – не более 0,01 (степень обесцинкования 99,99 %), свинец, хлор,

фосфор, оксиды натрия и калия отсутствуют; степень основности $(\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 1,3$.

Гранулометрический состав: содержание в продукте фракций 25–10 мм – 98 %, 10–5 мм – 1,98 %, 0,5–0 мм – 0,02 %.

Физико-механические и металлургические свойства металлизированных окатышей следующие:

- прочность на сжатие – не менее 216 кг/окатыш;
- общая пористость (ϵ , %): 20,27 для фракции 25–10 мм; 17,25 для фракции 10–5 мм;
- газопроницаемость (перепад давления восстановленного газа в слое – АР, Па) 10,0 для фракции 25–10 мм; 20,25 для фракции 10–5 мм.
- прочность на раздавливание, кН/окатыш – 2,16–2,18.

После испытаний в барабане выход фракции 0,5–0 мм составил 0,01–0,03 %; содержание фракций 10–5; 10; 25–10 мм (преимущественно) составляет 97,8–99,7 %.

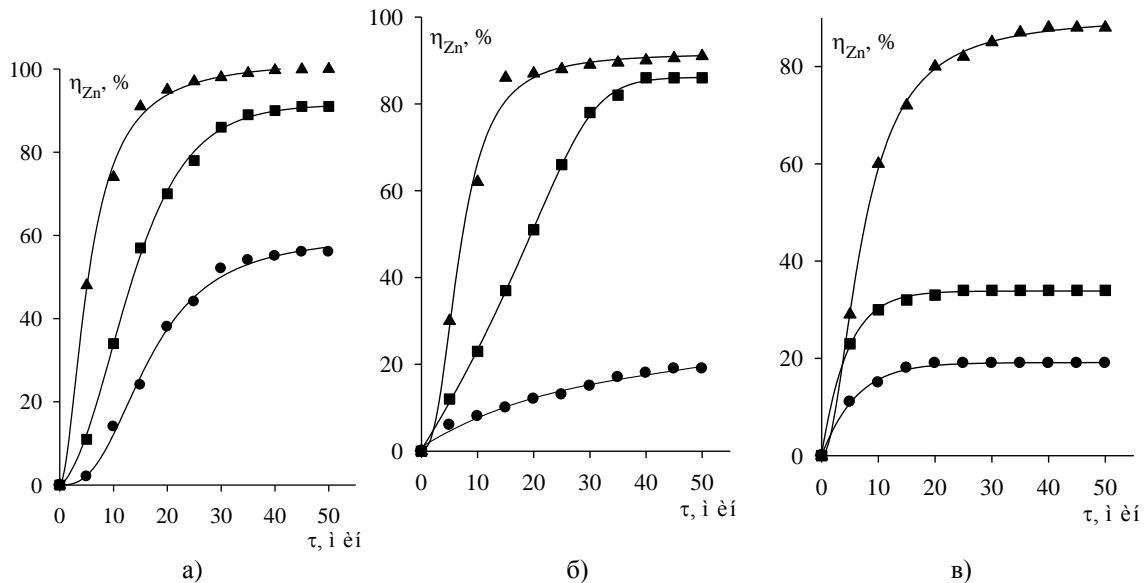


Рисунок 6 – Зависимость степени удаления (η_{Zn}) цинка от коэффициента расхода воздуха (α), температуры теплоносителя (t , °C) и времени (τ) обработки сырьевой смеси:

а) $\alpha = 0,5 \div 0,9$; б) $\alpha = 0,95 \div 1,00$; в) $\alpha = 1,0 \div 1,2$. В диапазоне температур:

- ▲ $t \div 1150 \text{ à } 1450 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $t \div 1000 \text{ à } 1150 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $t \div 900 \text{ à } 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$

Выводы. Результаты исследования процессов восстановления железа и цинка из их соединений показали, что проведение полного цикла формирования из сырьевой смеси ЖПШ и вспомогательных материалов термически устойчивой и механически прочной окускованной массы с полным разложением трудновосстановимых соединений цинка, его восстановлением, возгонкой и удалением в виде паров и высокой степенью восстановления оксидов железа возможно при осуществлении следующего оптимального режима процесса термической переработки некондиционных ЖПШ: коэффициент расхода воздуха на сжигание топлива 0,7–0,9; температура продуктов сжигания топлива 1200–1250 °C; разрежение во вращающейся печи 140–160 Па; температура отходящих пылегазовых продуктов обработки 450–500 °C.

Литература

1. Лисин В.С., Скороходов В.Н., Курунов И.Ф. и др. Современное состояние и перспективы рециклинга цинксодержащих отходов металлургического производства // БНТИ Черная металлургия. 2001. Приложение № 6.
2. Ульянов В.П., Булавин В.И., Дмитриев В.Я. и др. Переработка некондиционных железосодержащих пылей и шламов металлургических переделов // Сталь, 2002. – № 12. – С. 69–75.
3. Патент Российской Федерации № 2404217. Способ переработки некондиционных железо- и цинксодержащих отходов металлургического производства / Патентообладатель ОАО «Магнитогорский ме-

таллургический комбинат» / № 2009107657/02; заявлено 03.03.2009; опубл. 20.10.2010. Бюл. № 32.

4. Ульянов В.П., Булавин В.И., Крамаренко А.В., Ульянова И.В., Пермяков Ю.В. Технологическая схема переработки некондиционных железосодержащих пылей и шламов основных металлургических переделов с получением металлизированного продукта // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – №51(1093). – С. 111–128.

5. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 535 с.

6. Кубашеский О.О., Оллок С.Б. Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.

7. Перспективы комплексной утилизации цинксодержащих шламов основных переделов черной металлургии в плазменных печах / Фролов В.А., Алексаночкин О.А., Рабинович А.М. и др. // Сталь. 1991. № 7. С. 80–84.

Bibliography (transliterated)

1. Lisin V.S., Skorohodov V.N., Kurunov I.F. i dr. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy retsiklinga tsink-soderzhaschih othodov metallurgicheskogo proizvodstva. BNTI Chernaya metallurgiya. 2001. Prilozhenie # 6.

2. Ulyanov V.P., Bulavin V.I., Dmitriev V.Ya. i dr. Pererabotka nekonditsionnykh zhelezosoderzhaschih pyiley i shlamov metallurgicheskikh peredelov. Stal, 2002. – # 12. – P. 69–75.

3. Patent Rossiyskoy federatsii # 2404217. Sposob pererabotki nekonditsionnykh zhelezo- i tsink-soderzhaschih othodov metallurgicheskogo proizvodstva. Patentoobladatel OAO «Magnitogorskiy metallurgicheskii kombinat» # 2009107657/02; заявлено 03.03.2009; опубл. 20.10.2010. Бюл. # 32.

4. Ulyanov V.P., Bulavin V.I., Kramarenko A.V., Ulyanova I.V., Permyakov Yu.V. Tehnologicheskaya shema pererabotki nekonditsionnykh zhelezosoderzhaschih pyiley i shlamov osnovnykh metallurgicheskikh peredelov s polucheniem metallizovannogo produkta. Vestnik NTU «ХПИ». – 2014. – #51(1093). – P. 111–128.

5. Kireev V.A. Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reaktsiy. – М.: Химия, 1975. – 535 p.

6. Kubasheskiy O.O., Olkok S.B. Metallurgicheskaya termohimiya. – М.: Металлургия, 1982. – 392 p.

7. Perspektivy kompleksnoy utilizatsii tsinksoderzhaschih shlamov osnovnykh peredelov chernoy metallurgii v plazmennykh pechakh. Frolov V.A., Aleksanochkin O.A., Rabinovich A.M. i dr. Stal. 1991.

УДК 669.054.8

Ульянов В.П., Булавин В.И., Крамаренко А.В., Ульянова И.В.

УГЛЕТЕРМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ ФЕРУМУ ПИЛІВ І ШЛАМІВ ОСНОВНИХ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПЕРЕДІЛІВ З ОДЕРЖАННЯМ МЕТАЛІЗОВАНИХ ОКАТИШІВ

У статті запропонований спосіб відновної переробки ферумвмісних пиляв і шламів металургійних переділів з отриманням металізованих окатишів. Проведено експериментальні дослідження процесів відновлення Феруму з його оксидів при різних співвідношеннях компонентів, відновлення Цинку, сублимації і відгону його з реакційної зони (знецинкування).

Ulyanov V.P., Bulavin V.I., Kramarenko A.V., Ulyanova I.V.

CARBOTHERMIC REDUCTION OF IRON OXIDES FROM DUSTS AND SLUDGES OF MAIN METALLURGICAL CONVERSIONS WITH OBTAINING OF METALLIZED PELLETS

The article provides a method of reduction of iron oxides from dusts and sludges of metallurgical processes to obtain metallized pellets. The experimental studies of the processes of recovery of iron from its oxides with different ratios of components, zinc recovery, distillation and stripping it from the reaction zone (dezincification) have been carried out.