

УДК 669.162.266

Ковалев Д.А. /д.т.н./, Ванюкова Н.Д. /д.т.н./,
Ванюков А.А.
НМетАУ

Исследование металлургических свойств самовосстанавливающихся окатышей

Исследованы металлургические свойства самовосстанавливающихся окатышей (СВО), содержащих тонкодисперсный углерод с целью оценки их поведения в доменной печи. Установлено, что СВО снижают прочность с 90 до 28,6 кг/ок. в интервале температур 700-800 °С из-за разложения гидратов кальция в цементе и восстановления оксидов железа, содержащихся в СВО. В интервале температур 1000-1100 °С прочность СВО возрастает до 45-50 кг/ок. в результате образования металлического каркаса. Установлена степень восстановления СВО (66-68 %) за счет углерода, содержащегося в структуре окатышей. Ил. 1. Табл. 2. Библиогр.: 7 назв.

Ключевые слова: самовосстанавливающиеся окатыши, тонкодисперсный углерод, прямое восстановление, цемент, термически-резервная зона, доменная печь

Studied metallurgical properties of the self-healing pellets (CBO) containing finely divided carbon in order to assess their behavior in the blast furnace. Found that the CBO weaken from 90 to 28.6 kg / approx. in the temperature range 700-800 ° C due to the decomposition of calcium hydrate the cement and reduction of iron oxide contained in the cooling system. In the temperature range 1000-1100 ° C to increase strength NWO 45-50 kg / m. by forming a metal frame. The degree of recovery of NWO (66-68%) due to the carbon in the structure of the pellets.

Keywords: self-healing pellets, fine carbon, direct reduction, cement, heat-reserve area, blast furnace.

Энергетические затраты при выплавке чугуна в значительной степени определяются развитием процессов восстановления оксидов железа в металл. Для установившегося режима работы доменной печи высшие оксиды железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) восстанавливаются газом СО до FeO. В результате образуется область, где высшие оксиды железа восстановлены до вюститита, но концентрация газа СО уже не достаточна для восстановления значительного количества вюститита до железа.

Развитие процессов прямого восстановления железа в доменной печи ниже 900 °С возможно за счет создания тесного контакта между тонкоизмельченным твердым топливом и оксидами железа в СВО. До последнего времени такой механизм прямого восстановления не принимался во внимание в связи с ограниченной поверхностью контакта углерода кокса с оксидами железа. Реальные пути получения СВО – это обжиг рудоугольных окатышей при технологических параметрах, обеспечивающих не полное выгорание углерода и получение их на холодной связке с заданным содержанием углерода.

Впервые производство обожженных углеродсодержащих окатышей было осуществлено на опытной фабрике ЦГОКа [1] и на обжиговой машине СевГОКа [2]. Эти окатыши были проплавлены в доменных печах заводов им. Фрунзе (Константиновка) и им. Петровского (Днепропетровск).

В шихту добавляли от 20 % (на заводе им. Фрунзе) до 50 % (на заводе им. Петровского) опытных окатышей. Эти окатыши характеризовались улучшенными металлургическими свойствами (восстановимостью, степенью металлизации, высокотемпературными параметрами, содержанием дисперсного углерода), что

обеспечивало существенное снижение расхода кокса.

Производство СВО на холодной связке развивается как для процессов получения металла по бескоксовым технологиям, так и для доменной плавки [3-6]. Состав шихты для производства СВО включает железосодержащие материалы (концентраты, отходы металлургического производства), тонкоизмельченное топливо, флюсы и связующее – портландцемент или другие связки. Производство СВО на связке из портландцемента освоено в Украине на Томаковском заводе керамзитового гравия в промышленных масштабах, а его использование в доменных печах ПАТ «Донецксталь» [7]. Механизм реакций в СВО сложный из-за одновременно протекающих реакций косвенного (СО и H_2) и прямого восстановления в результате прямого контакта с углеродом и его газификации.

При восстановлении железа из СВО в промышленных условиях основная реакция сопровождается рядом вторичных или попутных процессов, оказывающих влияние как на термодинамику, так и на кинетику восстановления. Так прямое восстановление и косвенный путь восстановления термодинамически равноправны. Однако в доменной печи контакт твердых оксидов железа, содержащихся в окатышах, агломерате с углеродом кокса несовершенен и не может обеспечить контактного прямого восстановления железа. В структуре СВО реализовано одно из условий прямого восстановления – тесный контакт тонкодисперсного углерода с железосодержащими оксидами внутри окатыша. При восстановлении одновременно образуются газообразные продукты СО и CO_2 . Более того, реакция $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ и $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ развивается внутри окатыша. Выделение H_2O произ-

© Ковалев Д.А., Ванюкова Н.Д., Ванюков А.А., 2013 г.

ДОМЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

ходит из гидросиликатов кальция, содержащихся в цементной связке окатышей.

Результаты ранее проведенных исследований указывают, что эти процессы происходят в интервале температур 900-1100 °С, что соответствует термически резервной зоне доменной печи (ТРЗ). Настоящая работа посвящена исследованию металлургических свойств СВО, используемых в шихте доменных печей.

Для исследования была отобрана проба из промышленной партии СВО, произведенной в ОАО «ТЗКГ», соответствующей ТУ У 13.1-01344840-002:2007. Были исследованы следующие металлургические свойства:

- **влажность** – определяли в соответствии с ГОСТ 12764-73. Массовая доля влаги составила 1,15 %;

- **гранулометрический состав** – ситовую характеристику крупности определяли путем отсева пробы на круглых ситах. Ситовый состав окатышей был следующим, %: (+40)-0,00; (40-20)-4,1; (20-15)-45,05; (15-10)-11,71; (10-5)-1,8; (5-0)-4,5;

- **насыпная плотность**: определяли массу пробы, свободно насыпанную в измерительный сосуд. Измерение производили 5 раз. Насыпная плотность изменялась в интервале 1,394–1,412 г/см³. Среднее значение 1,403 г/см³. Расхождение между результатами двух определений не превышало 5 %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 25732-88;

- **прочность СВО по сопротивлению сжатию**: исследовали на испытательной машине МИИ-100. Отбирали пробу из фракции 10-25 мм в количестве 30 шт. Разность верхней и нижней границ крупности не превышала 4 мм. Максимальное значение прочности составило 153,6 кг/ок.; минимальное 51,2 кг/ок.; среднее 88,8 кг/ок. Среднеквадратичное отклонение 20,2 кг/ок. Обращает на себя внимание разбег варьирования, что в большей степени связано с разницей в крупности исследуемых окатышей, а также достаточно высокой пористостью;

- **пористость** определяли по значениям истинной

и кажущейся плотности ГОСТ 25732-88. Среднее значение истинной плотности составило 3,71 г/см³, а объемной плотности 2,69 г/см³. Пористость составила 27,5 %;

- **процесс восстановления**: СВО имеют округлую форму и темно-коричневую окраску и следующий химический состав, %: Fe_{общ} 43,1; FeO 10,0; Fe₂O₃ 50,48; CaO 17,3; SiO₂ 8,9; MgO 1,58; C 9,7; п.п.п. 1,71.

Параметры нагрева печи для восстановления:

- интервал температур 0 -1100 °С;

- скорость нагрева от 0 до 500 °С – 20 °С/мин и от 500 до 1100 °С – 10-5 °С/мин.

Проба для исследования восстановимости состояла из СВО (4-5 шт.) крупностью 10-15 мм, которые засыпали коксиком крупностью 3-7 мм. Вес коксика определялся из условий сохранения рудной нагрузки равной 4,0. В табл. 1 приведены результаты химического анализа восстановленных СВО после выдержки их в печи в течение 150 мин, а на рис. 1 – прочность охлажденных СВО после их восстановления.

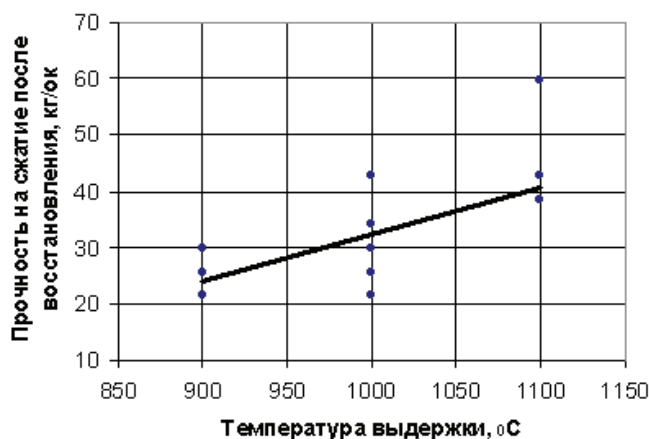


Рис. 1. Прочность на сжатие охлажденных СВО после их восстановления

На рис. 1 видно, что с увеличением температуры от 900 до 1100 °С прочность СВО по сопротивлению сжатию (среднее значение) возрастает с 26,1 до 42,7 кг/ок. за счет образования металлического каркаса (табл. 1). Фактическая степень восстановления составила более 90 % при t °С = 900-1000 °С, а содержание металлического железа 54-55 %.

В табл. 2 приведена оценка влияния на степень восстановления оксидов железа только углерода, содержащегося в СВО. Из приведенных данных следует, восстановление оксидов железа на 2/3 (66-68 %) обеспечивалось углеродом окатышей, что соответствует показателю приближающемуся к максимально возможному значению (71,4 %), соответствующему исходному содержанию углерода в СВО.

Результаты исследования (табл. 1, 2) указывают на то, что восстановление СВО в отсутствие газа-восстановителя по схеме прямого восстановления при температурах

Таблица 1. Результаты химического анализа восстановленных СВО

Содержание элемента, %							Кислород, связанный с оксидами железа, оставшийся после восстановления, г	Фактическая степень восстановления, %
Опыт	Температура выдержки, °С	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe _{мет}	C _{ост}		
Время выдержки 150 мин								
5	1100	60,8	12,1	2,7	48,6	0,62	0,36	83,9
6		63,6	3,6	6,7	55,1	0,65		87,5
7	1000	60,0	3,4	1,8	55,0	0,43	0,14	94,1
8		58,5	4,5	3,5	51,6	1,27		90,9
9	900	60,4	19,1	3,2	42,5	0,49	0,60	75,0
10		59,6	4,5	0,9	54,4	0,84		94,2

ниже 900 °С инициируется за счет взаимодействия тонкодисперсного твердого углерода, находящегося в контакте с оксидами железа. Продуктом реакции является CO, который восстанавливает оксиды железа ($\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$). Образовавшийся газ CO_2 реагируя с углеродом генерирует восстановительный газ CO ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$).

Таблица 2. Расчет степени восстановления оксидов железа только за счет углерода, находящегося в СВО

Опыт	Температура выдержки, °С	Содержание кислорода в навеске, связанного с оксидами железа	Остаточное содержание углерода в СВО после восстановления, %	Содержание углерода в СВО, г		Количество кислорода, удаленного углеродом СВО, г	Восстановление оксидов железа только за счет углерода СВО, %
				до опыта	после опыта		
Время выдержки 150 мин							
5	1100	2,23	0,62	1,195	0,064	1,508	67,5
6		2,64	0,65	1,415	0,077	1,784	67,5
7	1000	2,41	0,43	1,289	0,047	1,656	68,8
8		2,76	1,27	1,480	0,156	1,765	63,9
9	900	2,38	0,49	1,276	0,056	1,627	68,2
10		2,37	0,84	1,268	0,090	1,571	66,3

Реализация указанных процессов при умеренных температурах, включающих углетермическое и газовой-углетермическое восстановление рудных материалов, позволит интенсифицировать процесс восстановления в доменной печи и обеспечит снижение расхода кокса, как восстановителя.

Выводы

1. Процесс восстановления СВО, содержащих дисперсный углерод твердого топлива, инициируется за счет тесного контакта между углеродом и оксидами железа с образованием монооксида углерода, который обеспечивает косвенное восстановление оксидов железа с образованием CO_2 и регенерацию CO за счет газификации углерода твердого топлива. Степень восстановления СВО более 90 % достигается при температурах ниже 900 °С.

2. Степень восстановления СВО 66-68 % достигается за счет собственного углерода, содержащегося в структуре СВО.

3. Другие металлургические свойства – гранулометрический состав, прочностные характеристики до и после восстановления - удовлетворяют требованиям доменной плавки.

Библиографический список

1. Получение офлюсованных окатышей с остаточным углеродом / Д.А. Ковалев, О.А. Гогенко, О.Л. Костелов и др. // Республ. межведомственный научно-технич. сб. «Проблемы металлургического производства». – К.: Техника, 1991. - № 104. – С. 70-73.
2. Использование опытных железорудных офлюсованных окатышей с остаточным углеродом в доменной плавке / Ковалев Д.А., Ванюкова Н.Д., Журавлев Ф.М., Васюченко А.И. // Сталь. – 1999. – № 8. – С. 4–9.
3. Nakano Masanori, Naito Masaaki, Higuchi Kenichi. Non-spherical Carbon Composite Agglomerates: Lab-scale Manufacture and Quality Assessment // ISIJ International. – 2004. - Vol. 44. - № 12. – P. 2079-2085.
4. W.-K.Lu and D. Frank Huang. The Evolution of Ironmaking Process Based on Coal – Containing Iron Ore Agglomerates // ISIJ International. - 2001. - Vol. 41. № 8. - P. 807-812.
5. Sang Han Son, Young Jae Kim. Trial operation of carbon composite iron ore pellet at foundry furnace // METEC In Steel Conference 2011. Düsseldorf 27 June – 1 July 2011. – P. 1-4.
6. Производство и использование металлургических брикетов в ОАО «Тулачермет» / В.И. Котенев, Е.Ю. Барсукова, С.Г. Мурат и др. // Металлург. – 2005. – № 6. – С. 33-36.
7. Производство и использование самовосстанавливающихся окатышей в доменной печи, работающей с применением пылеугольного топлива / Д.А. Ковалёв, Н.Д. Ванюкова, Б.П. Крикунов и др. // Тр. междунар. научно-технич. конф. «Пылеугольное топливо - альтернатива природному газу при выплавке чугуна», Донецк, 18-21 декабря 2006 г. – Донецк: УНИТЕХ, 2006. – С. 77-90.

Поступила 07.03.2013