

УДК 669.162.266

А.А. Ванюков, Н.Д. Ванюкова, А.А. Дядин

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВА НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ БЕЗОБЖИГОВЫХ ОКАТЫШЕЙ (СВО).

Исследован процесс восстановления СВО в интервале температур 650-950°C. Проба СВО отобрана из промышленной партии, произведенной из смеси шламов доменного и конвертерного производств с добавкой портландцемента в качестве связующего вещества, путем окомкования на чашевом грануляторе. Были получены гранулы размером 10-20 мм. Установлено, что уже при температуре 750-800°C степень восстановления составляет около 11 %, а прочность СВО снижается с 55 кг/ок до 10-12 кг/ок. Восстановление СВО происходит прямым путем за счет углерода, содержащегося в СВО, который поступает в шихту из доменных шламов.

Ключевые слова: шламы; самовосстанавливающиеся окатыши; углерод; прямое восстановление; прочность.

Досліджено процес відновлення СВО в інтервалі температур 650-950 ° С. Проба СВО відібрана з промислової партії СВО, вироблених на чашевому грануляторі діаметром 5,5м із шихти, що включає доменні шлами, які містять близько 10% вуглецю, конвертерні шлами і близько 10% в'язучого - портландцементу. Встановлено механізм низькотемпературного відновлення СВО, який полягає в тому, що завдяки тісному контакту вуглецю і оксидів заліза ініціюється процес прямого відновлення заліза з утворенням газу СО, а також у результаті реакції газифікації вуглецю підвищується тиск газу-відновника (СО) і газ переміщується до центру СВО, де проводить попереднє відновлення до підходу високотемпературної зони.

Ключові слова: шлами; самовідновлювальні окатыши; вуглець; пряме відновлення; міцність. Бібл.8, табл.1.

The fundamental reactions occurring during the heat treatment of cold bonded pellets comprised of the blast furnace and steelmaking by-products have been studied. Blast furnace sludge, which contains fractions of coke particles, have been included in the self reducing (SRP) blend as a source of solid reductant. Results from this investigation demonstrate that the decomposition of hydrates in SRP samples contribute as a gaseous intermediates to an earlier reduction of contained iron oxides. The gaseous intermediates are responsible for an initial gasification of carbon contained in blast furnace sludge leading to low temperature (~750°C) iron oxides reduction. SRP with 10-20 mm diameter were submitted to different temperature and a degree of reduction for evaluating a strength and a degree of reduction. The strength of 55 kg/pellet at room temperature decreased to 10 - 12 kg/pellet after submitted to reduction that corresponds to 750 - 850°C.

Key words: self reducing pellets (SRP), direct reduction, heating carbon, strength.

Состояние вопроса

СВО были получены из шламов доменного и сталеплавильного производств с добавлением портландцемента в качестве связующего вещества. Полученная шихта смешивалась, подсушивалась и окомковывалась на чашевом грануляторе диаметром 5,5 м. Полученные

гранулы выдерживались на воздухе в течение 28 суток для набора прочности. Основное преимущество СВО связано со скоростью восстановления. Благодаря тесному контакту оксидов железа с углеродом и малым размером их частиц полное восстановление может быть достигнуто за период времени от 5 до 10 мин в интервале температур 1000-1200°C [1]. Это согласуется с результатами более ранних исследований [2-5].

Цель работы

Целью настоящей работы является исследование процесса восстановления СВО в интервале температур 650-950°C. Интервал температур выбран с учетом того, что температура начала прямого восстановления частиц оксидов железа с углеродом составляет ~ 700°C. Экспериментально доказано, что при тесном контакте углерода с оксидами железа развивается реакция прямого восстановления в интервале температур 700-850°C по двухзвенной схеме, т.е. с реакцией газификации углерода [6]. Таким образом, имеют практическое значение степень развития процессов восстановления и прочности СВО в этом диапазоне температур.

Методика исследования. Химический состав СВО включал: Fe_{об}-43,1%; FeO-10%; Fe₂O -50,48%; CaO-17,3%; MgO-0,58%; C-8,7%.

Прочность на сжатие определяли на разрывной машине МИИ-100. Исследовали фракции СВО мм: (10-12); (12-15) и (15-20). В каждой из групп фракций интервал между диаметрами исследованных окатышей составлял 1 мм (10; 11; 12), (13; 14; 15) и (16; 17; 18; 19; 20).

Исследование процесса восстановления. Для исследования процессов восстановления за счет твердого углерода, содержащегося в СВО, использовали муфельную печь. Температуру изменяли в интервале 650 - 950°C. Пробу СВО (50г) загружали в графитовый тигель. Дно тигля и загруженную пробу засыпали коксом. Кокс массой 20 г использовали для создания слабовосстановительной атмосферы в тигле. Исследуемой фракцией заполняли шесть тиглей (по числу исследуемых температур). Все тигли одновременно помещали в муфельную печь и извлекали поочередно при достижении заданных температур 650; 750; 850; 900; 930; 950°C. По окончании времени выдержки тигля проба охлаждалась под слоем кокса примерно 2 часа. Продолжительность времени выдержки проб в интервале температур: 650-900°C составляла по 30 мин, а в интервале температур 900-950°C - 16мин.

После высокотемпературной обработки из полученной пробы отбирали по 5 окатышей для определения прочности после восстановления. По результатам взвешивания определяли потерю массы и рассчитывали степень восстановления: Δm_1 – потеря массы окатышей; m_c – потеря массы углерода (принимая, что весь углерод окатышей (8,7%) был использован для восстановления);

$m_{O_2(вост)}$ – масса кислорода оксидов железа отнятого углеродом ($m_{O_2(вост)} = \Delta m_1 - m_C$). Содержание кислорода (O_2) в оксидах железа исходной пробы $m_{O_2(исх)} = 12,9г$. Степень восстановления

рассчитывали по формуле: $\eta = \frac{m_{O_2(вост)}}{m_{O_2(исх)}} \cdot 100\%$.

Результаты исследования

Показатели степени восстановления приведены в таблице 1. Следует отметить, что уже при температуре 650-750°C степень восстановления для фракций 10-12 мм составила 12,4%, а для фракции 15-20 мм – 8-17%.

С увеличением размера окатыша прочность возрастает прямопропорционально. Наиболее прочные СВО соответствуют фракции 20 мм.

Холодная прочность СВО (кг/ок) для исследуемых размеров приведена ниже.

Размер СВО (мм)	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Средн.
Прочность, кг/ок	40,8	40,8	33,2	21,8	32,8	42,2	54,8	61,6	67,8	60	76,8	55,0

Таблица 1

Результаты восстановления СВО в интервале температур 650-950°C

Температура °C	Размер СВО		
	10-12 (мм)	12-15 (мм)	15-20 (мм)
	Степень восстановления, %		
950	37,7	50,7	83,7
900	32,1	27,5	83,7
850	-	25,3	35,3
750	12,40	5,3	17,05
650	12,40	2,3	8,0

Анализ степени восстановления СВО в интервале температур 650 - 950°C показывает, что с увеличением уровня нагрева степень восстановления повышается. При температуре 950°C степень восстановления возрастет с увеличением размера фракции

от 37,7% до 83,7%. Причем такое же значение степени восстановления соответствует температуре 900°C. Это свидетельствует о том, что к этому моменту углерод, находящийся в структуре окатышей фракции 15–20 мм, по-видимому, весь вступил в реакцию и максимальная степень восстановления за счет твердого углерода составила 83,7%. При температурах 650 - 750°C также произошло восстановление.

Для этого интервала температур степень восстановления в среднем составила 12,4%.

Аналогичные результаты получены проф. Г.В. Губиным [6] так, при восстановлении рудоугольных окатышей при 800°C в токе азота (степень восстановления составила 11,5%). Из данных, что приведены, следует, что уже в интервалах температур 700-800°C в середине окатыша происходят процессы восстановления.

С увеличением степени восстановления до 20 – 30% прочность СВО снижается до 10–12кг/ок, а затем при температуре 850°C и степени восстановления более 30% прочность окатышей увеличивается. При 950°C прочность составила 25,4 кг/ок. После восстановления СВО не растрескивались и не разрушались.

Обсуждение экспериментальных данных

Одним из важных научных результатов проведенного исследования является экспериментально установленный факт, что при одной и той же температуре в диапазоне 650-950°C и продолжительности выдержки степень восстановления в окатышах большого размера (около 20мм) значительно выше, чем в СВО меньшего размера.

Особенностью процесса восстановления СВО является содержание в них тонкодисперсного углерода, в нашем случае коксика, и его тесный контакт с оксидами железа. При нагреве системы происходит эндотермическая реакция прямого восстановления железа и газификации углерода. Так как безобжиговые СВО упрочняются за счет цемента в результате его гидратации с образованием гидросиликатов кальция, то в связке присутствует влага. Влага окатышей - капиллярная и составляет 1,6 – 2,0%, она удаляется при температуре 100 -200°C. Химически связанная вода гидросиликатов кальция при расходе портландцемента 8 – 12% составляет около 2,5% по массе и начинает удаляться в интервале температур 300 - 500°C. Следует учитывать, что прогрев окатышей от поверхности к центру происходит в течение определенного времени. Так в окатыше размером 20мм, температура поверхности которого 1000°C, эта температура достигает центра СВО через 3–3,5 мин [7].

Поэтому, когда поверхность СВО и углерод разогреты вместе из центра СВО поступают пары воды и инициируют газификацию углерода в приповерхностном слое: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. За счет тесного контакта тонкодисперсного углерода с оксидами железа при температурах 700 - 800°C начинается прямое восстановление ($FeO+C=Fe+CO$). Приведенные условия создают концентрацию газа – восстановителя (CO),

который движется к центру по градиенту температуры и производит восстановительную работу. Этому способствует также реакция газификации углерода ($C + CO_2 = 2CO$). Образующиеся две молекулы CO создают в месте, где протекает эта реакция, повышенное давление газа и он, передвигаясь к центру, производит предварительное восстановление до подхода высокотемпературной зоны восстановления [8].

Выводы

1. Установлен механизм восстановления в самовосстанавливающихся окатышах в интервале температур 650 - 950°C, заключающийся в том, что при температуре 700 - 750°C благодаря тесному контакту углерода с оксидами железа начинается процесс прямого восстановления железа ($FeO + C = Fe + CO$) с образованием газа – восстановителя CO. В это же время происходит прогрев окатыша по направлению к центру и при 500 - 600°C начинает удаляться влага гидросиликатов (~2,5% по массе) пары которой инициируют раннюю газификацию углерода в приповерхностных слоях окатыша, где возрастает давление газа. Он перемещается к центру и производит предварительное восстановление до подхода высокотемпературной зоны.

2. Установлено снижение прочности самовосстанавливающихся окатышей в интервале 650 - 750°C. Одна из основных причин снижения прочности дегидратация силикатов кальция, являющихся основной связкой окатышей, полученных при использовании портландцемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эффективность применения гранулированного углеродсодержащего железоблюса в доменной плавке /Д.А. Ковалев; Б.П. Крикунов, А.А. Ванюков и др // ОАО «Черметинформация» - Бюллетень «Черная металлургия – 2012 - №7 – с. 49 -54.
2. Simonov V.K., Rudenko L.N. Kinetics of separative and integrated iron ore reduction with gases and solid carbon // Diffusion and chemical aspects. – М: Наука – 1980 – р. – 36 – 51.
3. Huand B., Lu W. - K. Kinetics and mechanism in iron ore/coal composites.// Iron and still institute of Japan intertational. – 1993 (v.33) - № 10 – pp. 1055-1061.
4. Ковалев Д.А., Ванюкова Н.Д., Ванюков А.А. / Исследование металлургических свойств самовосстанавливающихся окатышей // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2013 -№4 – с.7–9.
5. Robinson R. High temperature properties of by-product cold bonded pellets containing blast furnace flue dust // Thermo chemical Acta – vol 432 (2005) – pp 112-123/
6. Kashiwaya Y., Kanbe M., Ishii K. Reaction Behavior of Facing Pair between Hematite and Graphite: A Coupling Phenomenon of Reduction and Gasification.//ISIJ International, vol. 41(2001), №8, p.p.818-826.
7. Губін Г.В., Півець В.О. Сучасні промислові способи безкоксової металургії заліза/ Кривий Піг – 2010 – 336с.
8. Ueki Y., Maeda T., Shimizu M. Effect of Atmospheric Gas Composition on Reaction Behavior of Low Porosity Carbon Composite Iron Ore Pellet.//Tetsu-to-Hagane, vol.89 (2003), №12, p.p.1205-1211.