

УДК 622.788.3

Ожогин В.В.¹, Жерлицина О.В.², Чернова С.Г.³, Олейник И.М.⁴

ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВИМОСТИ ШЛАМОУГЛЕРОДИСТЫХ БРИКЕТОВ

Представлены результаты исследования восстановления шламоуглеродистых брикетов различных составов и установлена зависимость их структуры от исходного состава при средних температурах восстановления.

В последнее десятилетие резко повысился интерес украинских учёных и производителей к способам прямого получения железа [1]. В немалой степени этому способствовало принятие Концепции развития горно-металлургического комплекса Украины до 2010 года, предусматривающей внедрение современных высокоэффективных и экологически чистых технологий.

В России в рамках национальных программ также проводятся интенсивные исследования по внедоменному получению железа. Совершенствуются процессы жидкофазного восстановления [2, 3], разработана комплексная схема утилизации железосодержащих отходов с получением металлизированных брикетов и их использованием в доменном и сталеплавильном производствах [4]. На Лебединском ГОКе в 1999 г. введена установка ХИЛ-III для производства горячебрикетированного железа проектной производительностью 1 млн. т [5].

Особенностью процессов жидкофазного восстановления является получение полупродукта с высоким содержанием углерода (по данным [2] 4,0-4,7 %), требующего дополнительной переработки. В то же время в установках прямого получения железа газообразным восстановителем предъявляются высокие требования к качеству металлизуемого материала [6]. Наряду с этим имеются данные о возможности успешной жидкофазной переработки различных видов отходов, содержащих значительное количество вредных примесей [3, 4].

Однако, особенности твёрдофазного восстановления измельчённых железосодержащих отходов (пылей и шламов) твёрдым восстановителем пока ещё недостаточно изучены. Проблема усложняется тем, что сталеплавильное, в частности мартеновское, производство предъявляет весьма жёсткие требования к самовосстанавливающимся материалам, в т. ч. содержание вредных примесей и количество образующегося шлака должно быть строго регламентированным, степень металлизации полупродукта должна составлять более 80 %, материал не должен разрушаться в течение 3 мин. при температуре 1500 °С и т. п. Но наиболее трудновыполнимым условием является минимизация процесса вторичного окисления восстановленного металла в условиях окислительной атмосферы мартеновской печи. Общетехническим мероприятием является ускорение наведения шлака и применения специального порядка укладки окисляющихся материалов под защитный слой шихты, ослабляющий вторичное окисление. Наиболее рациональным средством защиты от окисления есть также уменьшение объёма восстанавливаемого материала, достигаемое образованием большого количества жидких фаз, заполняющих поры и вызывающих активную усадку.

Выявление особенностей и условий такого восстановления является основной задачей данного исследования.

В качестве восстанавливаемого материала приняты наиболее распространённые аглодоменные и сталеплавильные шламы, подлежащие утилизации, (см. табл. 1). В качестве восстановителя применяли молотый отсев кокса фракции –0,5 мм, практически не содержащий летучих веществ, и лигнин фракции –0,5 мм, являющийся отходом целлюлозно-бумажного и гидролизного производства с содержанием около 50 % летучих веществ, золы – 5-10 %, серы – менее 0,5 %. Теплота его сгорания – 23,0 МДж/кг [7]. Отсев кокса содержит 0,9 % летучих веществ, золы – 16,5 %, серы – 1,5 %. Теплота его сгорания – 30,2 МДж/кг.

Таблица 1 – Химический состав исходных компонентов самовосстанавливающихся брикетов, %

¹ ПГТУ, ст. науч. сотр

² ПГТУ, студент

³ ПГТУ, науч. сотр.

⁴ ПГТУ, ст. препод.

Материал	Состав, % мас.								
	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	C _T
1. Шлам аглодоменный	47,17	9,56	56,76	8,64	1,20	8,42	1,18	0,17	8,10
2. Шлам конвертерный	57,09	43,31	33,43	2,92	0,32	2,93	1,78	1,35	2,34
3. Шлам сталеплавильный	54,28	11,15	65,17	4,84	0,89	11,44	2,70	1,15	1,21
4. Концентрат железорудный	66,31	28,00	63,62	6,89	0,30	0,21	0,45	0,04	-
5. Зола коксика	15,77	-	22,53	43,90	23,27	1,94	0,62	0,06	-
6. Зола угля	11,99	-	17,13	53,67	20,58	2,37	1,48	0,36	-
7. Зола лигнина (расчётный состав)	2,7	-	3,9	8,9	2,4	21,1	19,5	-	-
8. Жидкое стекло	-	-	-	51,71	-	0,41	-	-	-
9. Известь гидратная	0,94	-	1,35	4,70	0,45	59,90	0,57	-	-

Выбор двух типов восстановителей определяется необходимостью сопоставления степени металлизации шламов как при прямом, так и комбинированном восстановлении. Кроме того, в работе [8] отмечается, что летучие вещества оказывают большое влияние на ускорение превращения FeO в Fe при относительно низких температурах. Так, при использовании лигнина для восстановления рудных окатышей процесс интенсифицируется уже при 950 °С; при этом достигается более высокая степень металлизации, чем при использовании антрацита и кокса.

Существенным отличием выбранных восстановителей является то, что кокс содержит восстановитель в виде твёрдого углерода, а лигнин – в виде углеводов, дающих большое количество летучих веществ.

Степень измельчения восстанавливаемого материала и восстановителя и их соотношение не исследовали, поскольку общие закономерности этой зависимости достаточно хорошо изучены.

Окускование шламоуглеродистых смесей осуществляли брикетированием, так как оно обеспечивает необходимую механическую прочность окускованного материала, сближает частицы окислов и восстановителя и при этом сохраняет свойства исходных компонентов. Брикетирование смесей вели на винтовом прессе, обеспечивающем удельное давление прессования 50 МПа для брикетов диаметром 30 мм и высотой 16 мм.

Брикеты с лигнином имели прочность, достаточную для проведения восстановления; для уплотнения концентратно-коксовых брикетов в смесь добавляли связующие: жидкое стекло влажностью 41,6 %, лигносульфонат порошковый или мелассу влажностью 52,0 %.

Восстановление брикетов проводили в лабораторной электрической печи с максимальной температурой нагрева 1250 °С в закрытых металлических стаканах, которые снижают вторичное окисление, происходящее при длительном нагреве и охлаждении брикетов. Полученные данные представлены в табл. 2.

Известно, что на усадку брикетов влияет ряд факторов, к числу которых относится, прежде всего, температура и его химико-минералогический состав. При фиксированной температуре и постоянном химическом составе решающее значение приобретает минералогический состав.

Подобный тип задач решается методами нелинейного программирования, в т. ч. с использованием симплекс-решётчатых планов Г. Шеффе. Для этого требуется проведение дополнительных стандартных опытов с получением данных об усадке поликомпонентных составов с различными смесями. Отсутствие сведений о минералогическом составе, а также химическом составе некоторых связующих существенно усложняет задачу.

Поэтому на рассматриваемом этапе исследований ограничимся выявлением общих условий, и закономерностей, позволяющих получить максимальную усадку при средних температурах восстановления.

Как следует из табл. 2 минимальная усадка брикетов имеет место при использовании больших количеств извести, приводящей в определённых условиях к снижению подвижности шлаковых расплавов. Аналогичное влияние оказывают добавки жидкого стекла и боксита, содержащих двуокись кремния и глинозём (смесь 82КТ 18АШ 10ИГ 3БМ и смеси на жидком стекле). Некоторым исключением является смесь 100АД 15ИГ, имеющая умеренную усадку, что объясняется образованием в аглодоменном шламе, из-за нехватки восстановителя, большого количества жидких фаз и растворением в них извести с образованием легкоплавкого железофлюса типа оливинов $(CaO)_x \cdot (FeO)_{2-x} \cdot SiO_2$. Таблица 2 – Физико-химические характеристики шламоуглеродистых брикетов, восстановленных при 1200 °С

Таблица 2 – Физико-химические характеристики шламоуглеродистых брикетов, восстановленных при 1200 °С

Состав брикета	Плотность брикета, г/см ³		Потеря массы, %	Объёмная усадка, %	Степень металлизации, %
	сухого до восстановления	После восстановления			
85КТ 15ТУ 3ЛС	2,30	3,67	30,7	56,9	98,2
85КШ 15ТУ 3ЛС	2,08	3,92	38,4	64,9	98,8
100АД 15ИГ	2,26	3,03	17,2	30,3	0
85КТ 15ТК 3ЖС	2,43	2,87	28,3	39,3	-
85КШ 15ТК 3ЖС	2,16	1,91	37,9	30,8	-
85СШ 15ТК 10БС	2,30	2,52	42,2	51,2	99,5
80СШ 20Л	2,33	3,52	24,5	49,4	98,4
80АД 20Л	2,29	3,62	25,7	52,9	-
64КТ 20СШ 16ТК 7МС	2,44	3,55	38,1	56,3	98,0
87ОП 13ТК 3ИГ 5ЖС	2,93	2,01	28,5	-6,1	76,4
82КТ 18АШ 5ЖС	2,49	2,15	25,9	14,2	-
82КТ 18АШ 13ИГ	2,37	1,45	29,3	-15,9	-
82КТ 18АШ 10ИГ 3БМ	2,39	1,52	26,3	-15,9	-

Обозначения в таблице: КТ – концентрат; АД – аглодоменный шлак; КШ – конвертерный шлак; СШ – сталеплавильный шлак; ОП – окалина первичная; ТУ – каменный уголь; ТК – коксик; АШ – антрацитовый штыб; Л – лигнин; ЛС – лигносульфонат; ЖС – жидкое стекло; БС – бишофит; МС – меласса; ИГ – известь гидратная; БМ – боксит молотый. Цифры перед аббревиатурой обозначают содержание компонента в процентах, причём содержание связующего указано сверх 100 %.

Наличие некоторого количества солей магния не препятствует образованию жидких фаз (смесь 82СШ 15ТК 5БС). Хорошую плавкость смесям придаёт закись железа и наличие тонкоизмельчённой окиси железа, быстро восстанавливающейся до закиси. Измельчённость компонентов в этом случае играет важную роль, так как обеспечивает одновременный массовый переход окиси в закись с образованием большого количества жидких фаз. Смеси с лигнином (80СШ 20Л и 80АД 20Л) подтверждают этот вывод. С другой стороны, первичная окалина, состоящая из крупных частиц окиси железа, восстанавливаясь постепенно, не способствует образованию большого количества жидких фаз (смесь 87ОП 13ТК 3ИГ 5ЖС).

Другим важным условием, обеспечивающим нужную усадку, является качество восстановителя, имеющего в своём составе легкоплавкую золу, а также оптимальное количество летучих веществ. Неплохие результаты даёт использование каменного угля, имеющего легкоплавкую золу с температурой размягчения 1020-1080 °С, пониженную зольность (до 8 %) и выход летучих веществ до 20 % (смеси 85КТ 15ТУ 3ЛС и 85КШ 15ТУ 3ЛС).

Таким образом, для получения брикетов с большой объёмной усадкой необходимо, чтобы температура восстановления составляла не менее 1200 °С, компоненты смеси имели высокую измельчённость, соотношение $\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{FeO + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$ было минимальным,

зола восстановителя имела бы пониженную температуру размягчения, а восстановитель содержал бы некоторое количество летучих веществ.

При высоких температурах восстановления соблюдение этих условий может оказаться достаточным для обеспечения максимальной усадки, т. к. уже при умеренных температурах отдельные образцы достигают удовлетворительной плотности, см. рисунок.

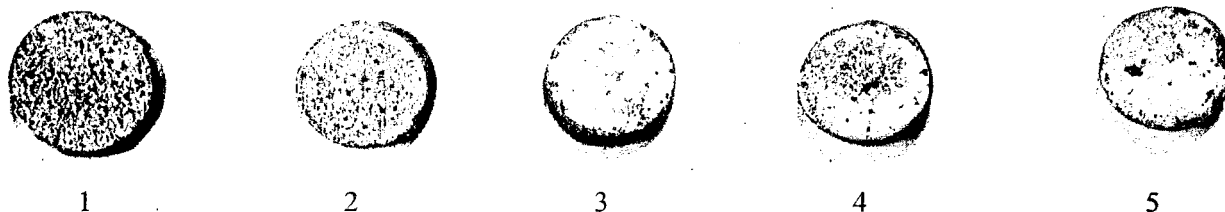


Рис. – Аншлифы лабораторных брикетов с различной степенью усадки:

1 – Брикет состава 64КС 20СШ 16ТК 7МС, восстановленный при 1050 °С; 2 – то же, но при 1200 °С; 3 – то же, но при 1250 °С; 4 – Брикет состава 80СШ 20Л, восстановленный при 1200 °С; 5 – Брикет состава 80АД 20Л, восстановленный при 1200 °С.

Выводы

1. Действенным средством при высокотемпературном восстановлении шламоуглеродистых брикетов, снижающим вторичное окисление восстановленного железа, является уменьшение его поверхности. Это может быть достигнуто образованием большого количества жидких фаз, заполняющих пустоты как имевшиеся, так и образовавшиеся в результате восстановления. Значительное поверхностное натяжение жидких фаз приводит к усадке брикета и уменьшению его объёма.

2. Исследования показали, что многие виды тонкоизмельчённых шламов при восстановлении дают значительно большую усадку, чем концентрат. Добавки таких материалов в брикеты улучшит их усадку и восстановимость. Использование восстановителей с пониженной температурой плавления золы и оптимальным содержанием летучих веществ также способствует образованию жидких фаз.

3. Дальнейшие исследования целесообразно вести в направлении поиска дешёвых и малосернистых восстановителей, например, торфа, лигнитов и др. Удовлетворительные результаты может показать и применение разных восстановителей в смесях. Получение математической зависимости объёмной усадки брикета от содержания окислов позволит определить оптимальный компонентный состав исходной смеси.

Перечень ссылок

1. Комплексная схема прямого получения жидкого металла / *В.П. Иващенко, А.Г. Величко, Ю.С. Паниотов, В.Д. Зеликман* // *Металлург. и горноруд. пром-сть.* – 2002. – № 4. – С.10–12
2. *Роменец В.А.* Процесс жидкофазного восстановления / *В.А. Роменец, Е.Ф. Вегман, Н.Ф.Сакир* // *Известия вузов. Чёрная металлургия.* – 1993. – № 7. – С. 9–19.
3. Пилотная установка для переработки отходов в шлаковом расплаве / *А.Б. Усачёв, В.А. Роменец, А.В. Баласанов и др.* // *Виробництво чавуну на межі століть: Праці V Міжнародного конгресу доменників.* – Дніпропетровськ: Пороги, 1999. – С. 454–457.
4. Разработка комплексной схемы утилизации железосодержащих отходов / *Л.А. Смирнов, В.А. Кобелев, В.Н. Потанин, Я.Ш. Школьник* // *Сталь.* – 2001. – № 1. – С.89–90.
5. Освоение производства горячебрикетированного железа на Лебединском ГОКе / *В.А. Горбачёв, Г.М. Майзель, Н.Н. Копоть и др.* // *Сталь.* – 2002. – № 4. – С. 19–22.
6. Особенности требований к качеству окатышей для металлизации на установке ХИЛ-III / *В.А.Горбачёв, В.Я. Бабай, Н.Н. Копоть и др.* // *Сталь.* – 2002. – № 4. – С. 23–24.
7. *Бондаренко П.К.* Оценка возможности использования лигнина при производстве окатышей / *П.К.Бондаренко, В.И. Котов, В.Н. Захаренко* // *Проблемы теории и технологии подготовки железорудного сырья для доменного процесса и бескоксовой металлургии: Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф.* – Днепропетровск: ДметИ, 1990. – С. 169–170.
8. *Кожевников И.Ю.* бескоксая металлургия железа / *И.Ю. Кожевников.* – М.: Металлургия, 1970. – 336 с.
9. Теория металлизации железорудного сырья / *Ю.С.Юсфин, В.В. Даньшин, Н.Ф. Пашков и др.* – М.: Металлургия, 1982. – 256 с.

Статья поступила 17.02.2004