

УДК 669.127.44

д.т.н. Новохатский А. М.,
Филиппенко Д. Г.

(ДонГТУ, г. Алчевск, ЛНР, tafadimas@mail.ru)

ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ГЕМАТИТА ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ

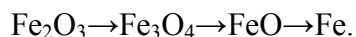
В статье рассмотрено восстановление химически чистого гематита твердым углеродом (древесным углем) мелкодисперсного фракционного состава. В динамике определена кинетика протекания реакции восстановления и степень металлизации.

Ключевые слова: гематит, твердый углерод (древесный уголь), прямое восстановление железа, губчатое железо, переплав.

Извлечение железа из богатых руд использовалось в период рождения черной металлургии. Первым металлургическим агрегатом для извлечения железа из руды была «волчья яма», который применяли в начале железного века. Данный агрегат устанавливался в местах естественного интенсивного потока воздуха у подножья горы, холма и т. д. «Волчью яму» заполняли кусковой железной рудой, смешанной с древесным углем, который исполнял роль не только восстановителя, но и топлива, при горении в потоке с кислородом воздуха развивал необходимую температуру (900–1000°C). В объеме «волчьей ямы» получалась крица, которую при кузнечной обработке превращали в монолитный кусок заготовки, используемой для различных изделий. Основными недостатками «волчьей ямы» являлись:

- 1) сезонный характер ее работы (теплое время года);
- 2) отсутствие возможности непрерывной работы;
- 3) небольшое рабочее пространство, что ограничивало массу получаемой крицы.

Для увеличения производительности получения железа в дальнейшем изобрели сыродутный горн для производства крицы. Процесс, происходящий по схеме прямого восстановления железа углеродом:



Науглероживание железа составляло приблизительно 0,1 %. Температура при

этом процессе составляла от 1000 до 1300°C. Нагнетание воздуха происходило ручными или механическими мехами. В случае механических мехов использовались механизмы, которые приводились в действие с помощью воды. При этом процессе образовывался железистый шлак $2(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$ (фаялит), температура плавления которого составляла 1150°C, которой достаточно для его удаления и получения вполне очищенной крицы. Крица не переходила в жидкое состояние, поскольку температура плавления чистого железа 1539°C.

Перед плавкой сырые материалы проходили предварительную подготовку. Для этих процессов добывали руду, необходимую для проведения технологии восстановления железа, классифицировали по гранулометрическому составу, удаляли влагу путем прокаливания. В качестве углерода-восстановителя использовался древесный уголь, который производился в углежогных ямах. Фракционный состав древесного угля, а также руды составлял около 40–60 мм. Древесный уголь по химическому составу довольно чистый материал, который не содержит серы, фосфора, имеет малую зольность, поэтому и произведенное губчатое железо было химически чистым. Процесс образования крицы длился от 12 до 18 часов, а выход годного составлял 20–30 %.

Недостатки сыродутного горна практически такие же, как и в «волчьей яме»:

- 1) разовое действие;

- 2) малая производительность;
- 3) выход годного составлял 20–25 %;
- 4) отсутствие аккумуляции тепла отходящих газов.

Однако при повышении температуры более 1300°C диффузия углерода увеличилась. Науглероживание до 4 % привело в конечном итоге к тому, что вместо крицы образовывался чугуи, который имел температуру плавления 1280°C, вполне достаточную, чтобы его расплавленным слить с печи в жидком виде. Древние мастера считали, что чугуи являлся браком. Однако изобретение новой технологии (добавление известняка (CaCO_3) в шихту) привело к тому, что выход годного железа (чугуна) довели до 97–98 %. Жидкий шлак и чугуи выпускали из летки, и разделяли при помощи скиммерной плиты, используя разный удельный вес продуктов плавки. Все это привело к рождению домницы, а в дальнейшем — доменной печи, имеющей дополнительный элемент — шахту, позволяющей утилизировать тепло отходящих газов и обеспечить протекание процессов косвенного восстановления железа. Экономика данного агрегата увеличилась за счет уменьшения расхода древесного угля.

Дальнейшее развитие доменных печей происходило за счет увеличения их полезного объема, они росли как по высоте, так и по ширине соответственно. В результате роста доменных печей с большой высотой необходимо было отказаться от древесного угля, поскольку он не выдерживал давления столба шихтовых материалов, крошился и забивал горн доменной печи; кроме того, массовая вырубка лесов являлась недопустимой.

После рождения доменного процесса, с увеличением производства жидкого чугуна были изобретены агрегаты, переплавляющие его в сталь путем окисления углерода чугуна.

В течение сотен лет существования доменного производства в плавку шли относительно богатые железные руды, которые дробили до необходимого размера, клас-

сифицировали для организации доменной плавки.

С развитием металлургии, особенно в XX в., положение существенно изменилось. Нарращивание производства черных металлов потребовало значительного роста объема добычи сырья. Большая часть богатых железных руд уже была выработана, и в металлургический передел вынуждены были вовлекать бедные руды, предварительно измельчив их до вскрытия зерен окислов железа. После обогащения бедной руды начали получать новый вид сырья — концентрат.

Концентрат подвергают процессу агломерации, а также производят окатыши, поскольку для доменной печи необходим крупный материал, способный поддерживать ее газодинамику по высоте шахты.

При добыче угля образуется приблизительно 40–60 % мелочи, которая на данный момент успешно используется для получения кокса как восстановителя и источника тепла, обеспечивающего газодинамику шахты и насадку в горне доменной печи.

Для устранения этих и других недостатков почти все руды перед использованием в доменных печах подвергают окускованию.

В общем комплексе процессов подготовки сырья главными являются обогащение и окускование, однако выполнить их можно только после ряда дополнительных операций. Поэтому вся подготовка шихтовых материалов состоит из следующих видов их обработки: дробление и измельчение, грохочение, классификация, обогащение, усреднение и окускование.

Возникшая во второй половине XIX века двухстадийная схема чугуи-сталь, на данный момент является основной и считается самой эффективной. Данная схема очень сложна, требует капитальных затрат и задействования целого ряда огромных металлургических агрегатов. Причем на первой стадии в железо переходит ряд элементов, которые на второй стадии, при сталеплавильном процессе, необходимо

удалять. К ним относят фосфор, серу, углерод, неметаллические включения и т. д. Это предопределяет создание нового восстановительного процесса, осуществляемого при условиях, исключающих науглероживание железа. Учитывая, что основными шихтовыми материалами являются концентрат и угольная пыль, необходимо изучить процессы прямого восстановления железа с использованием пылевидных фракций, исключая их окускование. Известные установки прямого восстановления железа не удовлетворяют выдвигаемым требованиям, поскольку используют в качестве восстановителя природный газ, себестоимость которого постоянно растет, что экономически не выгодно.

В металлургическом производстве возникла проблема использования мелкодисперсного железорудного концентрата и угля для восстановления железа прямым путем.

Цель исследования — произвести опытные восстановления мелкодисперсного гематита, смешанного с древесным углем, по принципу нанотехнологий.

Под процессами прямого восстановления железа понимают организацию условий и реакций, которые дают возможность получать непосредственно из руды металлическое железо, минуя доменную печь. Способы прямого получения железа позволяют вести процесс, исключая металлургический кокс, заменяя его другими видами топлива. Кроме того, они позволяют получать чистый металл благодаря развитию способов глубокого обогащения руд, обеспечивающих не только получение высокого содержания железа в концентратах (до 72 %), но и полное освобождение от фосфора, серы и других примесей. При доменной плавке указанные преимущества по чистоте от вредных примесей не могут быть использованы, так как фосфор и особенно сера в больших количествах вносит кокс.

Известно, что использование железа прямого восстановления при выплавке

стали позволяет производить наиболее высококачественный, экономически выгодный (с относительно низкой энергоемкостью) и экологически чистый процесс.

В лабораторных условиях были спланированы и проведены опытные эксперименты по восстановлению измельченной гематитовой руды древесным углем. Размеры частичек гематита в среднем составляли 3–10 мкм, а форма была приближена к округлой (рис. 1).

Древесный уголь, так же как и гематит, измельчался в ступке. На рисунке 2 можно оценить крупность частиц древесного угля и их форму. Размер восстановителя составляет от 3 до 10 мкм.



Рисунок 1 Вид гематита под микроскопом

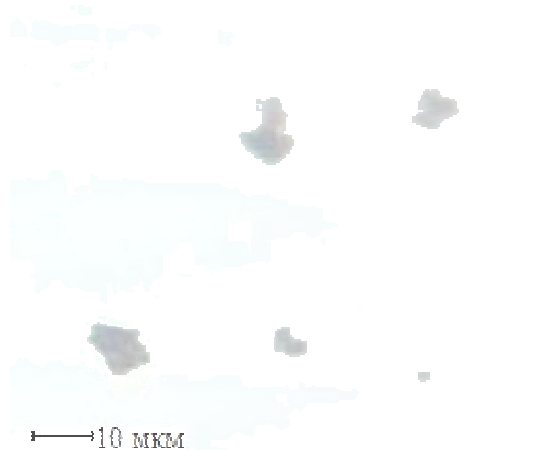


Рисунок 2 Вид древесного угля под микроскопом

С использованием такого измельчения шихтовых материалов с максимальной порозностью слоя 0,43 построена зависимость размеров частиц от площади контакта их между собой. Расчет приведен на 1 мм^3 объема материала (рис. 3).

Для эксперимента были выбраны материалы, имеющие минимальное количество пустой породы. Измельчение материалов и увеличение площади поверхности контакта при тщательном смешении окислов железа и частиц угля приводят к значительному ускорению реакций прямого восстановления железа [2].

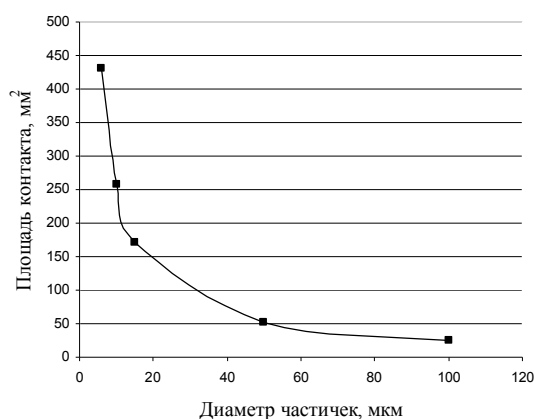
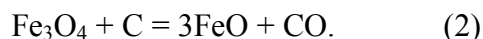


Рисунок 3 Зависимость площади контакта материала при различной крупности шихты

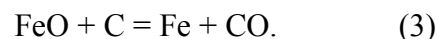
Расчетным путем было получено необходимое количество древесного угля для полного восстановления гематита. Диссоциация происходит по следующим реакциям:



По стехиометрическим коэффициентам рассчитано, что на восстановление 1 кг гематита необходимо 0,025 кг древесного угля, в результате чего получим 0,966 кг магнетита и 0,058 кг угарного газа.



Для восстановления 0,966 кг гематита необходимо 0,05 кг древесного угля, в результате чего останется 0,9 кг закиси железа, а газами удалится 0,117 кг монооксида углерода.



Конечной протекающей реакцией происходит восстановление FeO до чистого железа. На это необходимо затратить 0,15 кг углерода. Газами будет удалено 0,35 кг угарного газа. По окончании эксперимента из печи должно быть извлечено 0,7 кг чистого железа. Всего на восстановление 1 кг гематита необходимо 0,225 кг углерода.

Первые эксперименты проводились в индукционной печи. Материалы, такие как гематит и древесный уголь, тщательно измельчались до фракций <10 мкм и загружались в алундовый тигель, помещенный в графитовый тигель, который погружался в печь. Нагрев происходил от графитового тигля. Нагрев производился в пределах температур 1200–1280°C в течение 30 мин. По истечении времени полученный материал извлекался из печи и взвешивался, расчетным путем был получен выход железа, который составлял $\approx 98\%$. Полученное восстановленное железо за время нагрева не спеклось, размеры частиц до эксперимента и после него соответствовали друг другу (рис. 4). Данный материал использовать для переплава невозможно, так как в электродуговой печи полученная мелкодисперсная пыль конвективными потоками выбросится в атмосферу, а в индукционной печи из-за мелкодисперсного ситового состава материалов не возникнут токи Фуко, поэтому материал не будет нагреваться. В течение 3 месяцев наблюдений за полученным материалом было визуально заметно изменение цвета полученного восстановленного железа, а вес материала увеличивался. Это связано с тем, что полученный материал имел большую площадь контакта с кислородом атмосферы, в результате чего железо окислилось и перешло в монооксид железа.

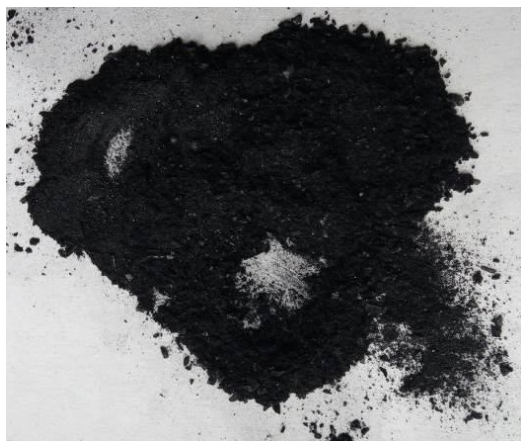
При проведении экспериментов восстановления установлено, что мелкодисперсные материалы не должны подвергаться трамбовке, поскольку с увеличением на-

грева окислов железа образованный при восстановлении CO скапливается в слое уплотненного материала, а с истечением времени происходит выброс шахтовых материалов из печи.

Проведенные лабораторные исследования при температурах 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C показали, что для получения более качественного губчатого

железа, восстановленного твердым углеродом, оптимальная температура составляет 1100°C. Крупность измельчения составляла уже 50 мкм.

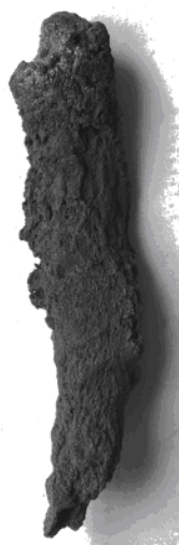
На рисунке 4 изображены полученные образцы губчатого железа. Представлена схема установки по определению восстановимости железа (рис. 5).



а)



б)



в)



г)



д)

а – губчатое железо, полученное из измельченной гематитовой руды < 10 мкм.

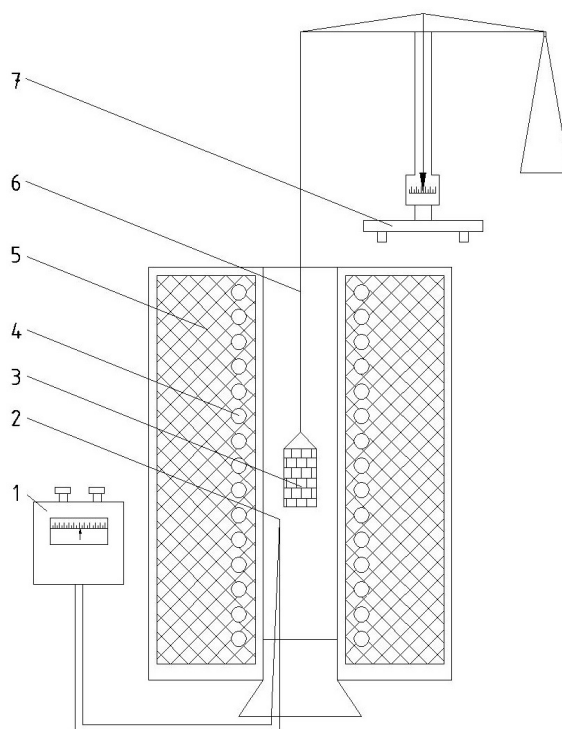
б – губчатое железо, полученное при 900°C;

в – губчатое железо, полученное при 1000°C;

г – губчатое железо, полученное при 1100°C;

д – губчатое железо, полученное при 1300°C;

Рисунок 4 Образцы, полученные при восстановлении гематитовой руды



1 – гальванометр, 2 – спай термопары, 3 – тигель, 4 – электрический нагреватель, 5 – изоляция печи, 6 – алумелевая проволока, 7 – аналитические весы

Рисунок 5 Принципиальная схема установки для определения восстановимости железорудных материалов

При 900°C получается полувосстановленное железо, материал обладает повышенной пористостью, которая приводит к вторичному окислению железа кислородом атмосферы.

При 1100°C у губчатого железа самая большая степень металлизации и прочность, а вес материала соответствует расчетному, что указывает на полное извлечение кислорода из гематита. Данный процесс протекает без образования жидкой фазы.

При 1300°C возникают кристаллы в виде звездочек, которые со временем окисляются на воздухе. Использовать данный материал не целесообразно, поскольку производство его влечет за собой слишком большие энергетические затраты, а губчатое железо начинает плавиться. Выполняя подобную операцию в восстановительном агрегате, расплавленный материал не возможно будет извлечь, поскольку будет происходить его налипание на футеровку.

В ходе эксперимента было определено время протекания процесса восстановления гематитовой руды. Для этого нагрев производился в печи, в которую был опущен тигель, прикрепленный к аналитическим весам, что позволило вести постоянный контроль изменения массы навески, которая составляла 5,55 г. Состав используемого материала: 4,44 г чистого гематита и 1,11 г углерода, что в процентном соотношении составило 80 % Fe_2O_3 и 20 % C. Общее количество железа, опускаемого в печь, составило 3,33 г.

Процесс восстановления протекает 2 часа, после чего происходит вторичное окисление железа (табл. 1). Дабы избежать этого, в рабочем пространстве печи необходимо иметь восстановительную атмосферу. Исходя из этого, следует, что данный процесс необходимо проводить в плотно изолированных от окружающей среды агрегатах, а полученное губчатое

железо требует немедленного дальнейшего переплава в электродуговой или индукционной печи. Металлизация полученного восстановленного железа составила 94,6 %.

Таблица 1

Восстановление гематитовой руды твердым углеродом

Время, мин	Температура, °С	Вес шихты, г
0	30	5,55
5	230	5,47
15	375	5,38
20	460	5,24
30	570	5,00
45	720	4,78
55	780	4,67
1ч 5	830	4,45
1ч 15	885	4,25
1ч 30	935	4,05
1ч 45	970	3,87
2ч	990	3,52
2ч 15	1025	3,77
2ч 30	1050	4,00
2ч 45	1065	4,11
3ч	1077	4,16
3ч 15	1090	4,16
3ч 30	1100	4,16
3ч 45	1100	4,16

В завершении данного исследования был произведен переплав полученного губчатого железа в индукционной печи, который позволил убедиться в возможности использования данной технологии производства металла (рис. 6).

Данная технология производства металла позволит отказаться от коксохимического, агломерационного, доменного и конвертерного производства, тем самым снизить себестоимость металла, а также сырьевые и

энергетические расходы на фоне роста мировых цен на кокс и металлолом.



Рисунок 6 Переплавленное губчатое железо

Выводы:

1. При восстановлении железа прямым путем необходимо производить его переплав в индукционной или электродуговой печи в горячем состоянии с целью экономии энергопотерь.

2. Оптимальная температура для производства губчатого железа — 1100°С, а время восстановления — 2 ч.

3. В дальнейшем необходимо произвести опыты на относительно чистых производственных материалах, имеющихся в массовом выпуске в промышленности, таких как концентрат и пыль антрацита.

4. При прохождении процесса прямого восстановления необходимо добавлять избыточный углерод, чтобы предотвратить вторичное окисление железа.

5. При использовании в холодном виде губчатое железо требует быстрого охлаждения в нейтральной среде.

6. Необходим поиск новых технических решений конструкций агрегатов, которые могут в качестве сырья перерабатывать измельченный металлургический концентрат и пылеугольное топливо.

Библиографический список

1. Казармицков, И. Т. Производство металлических конструкционных материалов: учебное пособие [Текст] / И. Т. Казармицков. — Оренбург : ГОУ ОГУ, 2004. — 247 с.

2. Щедрин, В. М. Теория доменной плавки под давлением [Текст] / В. М. Щедрин. — М. : Металлургиздат, 1962. — 454 с.

© Новохатский А. М.

© Филиппенко Д. Г.

Рекомендована к печати к.т.н., проф. каф ММК ДонГТУ Ульяницким В. Н., к.т.н., консультантом ген. директора по вопросам качества кокса и технологии доменной плавки ПАО «АМК» Кузьменко В. Ф.

Статья поступила в редакцию 19.06.17.

д.т.н. Новохатський О. М., Філіпенко Д. Г. (ДонДТУ, м. Алчевськ, ЛНР, tafadimas@mail.ru)

ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ГЕМАТИТА ТВЕРДИМ ВУГЛЕЦЕМ

У статті розглянуто відновлення хімічно чистого гематиту твердим вуглецем (деревним вугіллям) дрібнодисперсного фракційного складу. В динаміці визначена кінетика протікання реакції відновлення і ступінь металізації.

Ключові слова: гематит, твердий вуглець (деревне вугілля), пряме відновлення заліза, губчасте залізо, переплав.

Doctor of Tech. Sc. Novohatskyi A. M., Philippenko D. G. (DonSTU, Alchevsk, LPR, tafamas@mail.ru)

IRON EXTRACTION FROM HEMATITE BY SOLID CARBON

The paper concentrates on the chemical pure hematite reduction by fine grain solid carbon (charcoal). It was interactively found out the kinetics of the reduction progress and metallization degree.

Key words: hematite, solid carbon (charcoal), direct iron reduction, sponge iron, remelting.