УДК 669.127.44

д.т.н. Новохатский А. М., Филиппенко Д. Г., Иванишкин Д. С. (ДонГТУ, г. Алчевск, ЛНР, tafadimas@mail.ru)

# ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА АНТРАЦИТОМ

Рассмотрено восстановление железа из железорудного концентрата углеродом антрацита в твёрдофазном виде. Представлена схема производства стали, исключающая различные металлургические переделы (коксохимический, агломерационный, доменный, конвертерный).

**Ключевые слова:** концентрат, твёрдый углерод (антрацит), прямое восстановление железа, губчатое железо, переплав.

Процессы восстановления твёрдых оксидов металлов, как правило, классифицируются в зависимости от типа восстановителя. Взаимодействие оксида металла с газообразным восстановителем принято называть реакцией косвенного восстановления, а с твёрдым углеродом — реакцией восстановления. отомкип Возможность осуществления твёрдофазных реакций, по заключению ряда исследователей [1], весьма ограничена, поэтому к отличительным признакам прямого восстановления оксидов обычно относят, во-первых, протекание процесса в области высоких температур, во-вторых, образование в качестве продукта реакции монооксида углерода. Однако механизм прямого восстановления до сих пор не имеет однозначного объяснения; не существует и чётких критериев различия между прямым и косвенным восстановлением, так как твёрдофазное восстановление объясняется опять же посредством косвенного восстановления с участием промежуточных газофазных реакций.

За девяносто лет, прошедших с тех пор, как в 1926 г. А. А. Байков высказал фундаментальную идею о решающей роли газообразных восстановителей (СО, Н<sub>2</sub>) в процессе прямого восстановления оксидов металлов, механизм этого самого «прямого восстановления» так и остался неизвестным, несмотря на то, что отдельно взятые реакции восстановления оксидов металлов твёрдым угле-

родом, оксидом углерода и водородом изучены вдоль и поперёк и многократно описаны в металлургической литературе.

Прямое восстановление осуществляли во всех мыслимых условиях (в вакууме, под давлением, изменяя составы сырьевых смесей, применяя положения механохимии и электрохимии и т. д. и т. п.), но основные принципы течения процесса, а точнее условия, благоприятствующие его интенсификации, так и остались неразрешимой загадкой двадцатого века, о чём свидетельствуют цитаты из классиков отечественной металлургии: «Механизм восстановления окислов металлов твёрдым углеродом является одним из наименее экспериментально разработанных в теоретической металлургии. Не только детали, но и макроскопические этапы этого важнейшего технологического процесса не имеют ещё должного опытного обоснования» [2].

Использование твёрдого топлива в качестве восстановителя при получении металлизированных продуктов является перспективным направлением металлургии. По сравнению с традиционными способами металлизации, основанными на применении в качестве восстановителя конвертируемого природного газа, использование твёрдого топлива позволяет значительно снизить себестоимость продукции за счёт более низкой стоимости сырья и возможности создания компактных промышленных агрегатов [3].

После успешного проведения экспериментов с использованием химически чистых материалов, таких как гематит и древесный уголь, получения крицы и переплава её в сталь [4] решено было перейти на производственные материалы, такие как концентрат и антрацит.

Цель научной работы — провести опытные исследования восстановления мелкодисперсного железорудного концентрата, смешанного с измельчённым антрацитом, при температуре 1100 °С. В качестве углявосстановителя выбиралось наиболее химически чистое вещество от серы, основная составляющая которого — углерод. Этим требованиям соответствует уголь марки А.

Технический анализ антрацита производился в лаборатории кафедры МЧМ. Согласно ГОСТ 11014-2001 [5] определялась влажность аналитической пробы антрацита. Сущность метода заключается в высушивании навески аналитической пробы топлива с максимальным размером зёрен 0,2 мм в сушильном шкафу при температуре (160±5) °С и вычислении массовой доли влаги по потере массы. Из аналитической пробы топлива во взвешенные бюксы отбиралась навеска топлива массой 100 г. После этого открытые бюксы с навесками были помещены в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры (160±5) °С, и при этой температуре высушены в течение 5 минут. По окончании сушки бюксы вынимались из сушильного шкафа, закрывались крышками и охлаждались на воздухе в течение 5 минут, затем до комнатной температуры в эксикаторе, после чего навеска взвешивалась. Массовая доля общей влаги вычислялась по формуле:

$$W = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \qquad (1)$$

где  $m_1$  — потеря массы при сушке навески топлива, г; m — масса навески пробы топлива, г.

Общая влажность антрацита составила:

$$W = \frac{4,4774}{100} \cdot 100 = 4,47\%.$$

Согласно ГОСТ 6382-91 [6] определялся выход летучих веществ из антрацита как разность потери массы и влаги при нагревании топлива в стандартных условиях без доступа воздуха. Определение влаги и выхода летучих веществ проводили одновременно, чтобы можно было ввести соответствующую поправку. Сущность метода заключается в нагревании навески антрацита без доступа воздуха при температуре (850±5) °C в течение 7 минут и определении выхода летучих веществ по разности общей потери массы навески и потери за счёт испарения влаги. Выход летучих веществ из аналитической пробы топлива  $V^{a}$  вычислялся по формуле:

$$V^{a} = \frac{100 \cdot (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W^{a}, \qquad (2)$$

где:  $m_1$  — масса пустого тигля с крышкой, г;  $m_2$  — масса тигля с крышкой и пробой до нагревания, г;  $m_3$  — масса тигля с крышкой и остатком после нагревания, г;  $W^a$  — массовая доля влаги в аналитической пробе топлива, определяемая по ГОСТ 11014, %.

Выход летучих веществ в антраците составил:

$$V^{a} = \frac{100 \cdot (36,45 - 35,36)}{36,45 - 24,84} - 4,47 = 4,92 \%.$$

Согласно ГОСТ 11022-95 [7] определялось количество зольности топлива. Зола, оставшаяся после сжигания угля на воздухе, образуется из неорганических соединений, входящих в состав угольного вещества, и из присутствующих минеральных веществ. Сущность метода заключается в сжигании пробы топлива в муфельной печи при температуре (815±5) °С. Зольность в процентах рассчитывалась по массе остатка после прокаливания. Для определения зольности угля использовалась аналитическая проба, измельчённая до 0,2 мм. Тигель с навеской помещался в муфельную печь при комнатной температуре. В течение 60 минут температура повышалась

до 500 °C и выдерживалась в течение 30 мин. Далее нагрев продолжался до температуры 815 °C, которая выдерживалась в течение 90 мин. После этого несгоревший остаток доставался из печи и взвешивался. Зольность аналитической пробы А (% по массе) вычислялась по формуле:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100. \tag{3}$$

Зольность антрацита составила:

$$A = \frac{19,84 - 19,76}{20.81 - 19,76} \cdot 100 = 7,61\%.$$

Содержание серы в антраците 0,74 %.

В качестве железорудного сырья использовался взятый на Енакиевском металлургическом заводе ковдорский концентрат. Химический состав концентрата и его гранулометрический состав представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

В лабораторных условиях были спланированы и проведены опытные эксперименты по восстановлению концентрата антрацитом. Первый эксперимент проводился в шахтной печи, в которую загружался алундовый тигель, заполненный концентратом и измельчённым антрацитом. Шихта тщательно перемешивалась. Крупность измельчённого восстановителя составляла 0,2 мм. Известно, что реакции восстановления идут на границах соприкосновения материалов, поэтому для крупной шихты целесообразно использовать в качестве

восстановителя водород, поскольку газ лучше проникает в поры материала, однако внутри материала реакции не идут. Используя же в качестве восстановителя углерод антрацита, необходимо иметь достаточно мелкий материал, тем самым обеспечить большую площадь контакта между окислами железа и частицами угля, чем ускорить реакции прямого восстановления.

Целью данного эксперимента было получение восстановленного губчатого железа, которое дальше можно было бы переплавить в сталь. Стехиометрически рассчитано, что на восстановление 800 г железорудного концентрата необходимо 200 г антрацитовой мелочи. Алундовый тигель нагревался в печи до температуры 1100 °C, после чего данная температура выдерживалась в течение 2 часов. По истечении времени полученный материал извлекался из печи и взвешивался. В результате было получено губчатое железо, диаметр которого составил 50 мм, а высота 130 мм (рис. 1). Расчётным путём определялась степень металлизации ( $\phi_{\text{мет}}$ ) по формуле:

$$\varphi_{MEM} = \frac{Fe_{MEM}}{Fe_{ODM}} \times 100. \tag{4}$$

Расчёт степени восстановимости проводился с учётом потери массы навески с поправкой на содержание влаги выхода летучих веществ. Расчётная степень восстановления железа из оксидов составляла 94 %.

Химический состав концентрата

Таблица 1

Элемент	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO	P	С	S	П.П.П	Fe <sub>общ</sub>
%	0,8	1,86	64,34	0,6	5,6	25,1	0,03	0,24	0,035	1,9	64,56

Гранулометрический состав концентрата

Таблица 2

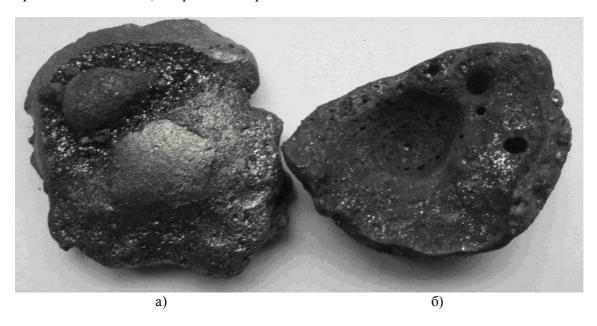
Размер материала, мм	>0,63	0,63-0,515	0,515-0,2	0,2-0,16	0,16-0,1	0,1-0,063	0,063-0,05	<0,05
Количество фракции, %	2,68	1,62	9,96	13,87	34,9	34,08	2,61	0,28



Рисунок 1 Губчатое железо, полученное из железорудного концентрата и антрацита

Дальнейшей задачей было получить из восстановленного губчатого железа металл путём переплава. Поскольку полученный материал слишком пористый, переплав его в индукционной печи невозможен, так как токи Фуко не возникают в нём, а материал попросту не нагревается. Губчатое железо, восстановленное прямым путём, загружалось в графитовый тигель и помещалось в индукционную печь, тем самым все тепло забирал на себя тигель, нагревая материал.

При разогреве «губки» до температуры выше температуры плавления химически чистого железа (1539 °C), а именно 1600 °C, объём материала существенно уменьшился, что говорит о расплавлении железа. После остывания полученного слитка замерялась усадка железа, которая составила 75 %. На рисунке 2 изображено переплавленное губчатое железо. В таблицах 3 и 4 представлен химический состав шлака и полученного металла соответственно.



а — металл, полученный при переплаве губчатого железа; б — шлак, полученный при переплаве губчатого железа

Рисунок 2 Металл и шлак, полученный при переплаве

#### Химический состав шлака

Таблица 3

Элемент	MgO	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	$V_2O_5$
%	38,2	19,5	12,5	4,78	6,87	9,22	1,08	0,36	0,14

Таблица 4

# Химический состав переплавленного губчатого железа

Элемент	Fe	Si	S	Al	Mn	Ti	V	P	С
%	90,9	0,05	0,32	0,13	1,13	0,12	0,11	0,16	3,9

Из химического анализа металла видно, что в переплавленном губчатом железе имеется большое количество серы. Дабы избежать этого, стоит нагревать расплав металла до большей температуры, тогда кальций, переходящий в шлак, будет больше забирать на себя серы.

Наличие высокого уровня углерода связано с тем, что материал расплавлялся в графитовом тигле, из-за чего шло насыщение им металла. Подобный метод неприемлем для переплава губчатого железа. Дальнейшие исследования необходимо повторить, осуществляя переплав в электродуговой печи с использованием основной футеровки. Расплав всё равно будет насыщаться углеродом от

сгорающих графитовых электродов, но по сравнению с графитовым тиглем это насыщение будет существенно снижено.

Данную технологию производства металла можно воплотить и в металлургическом производстве. В качестве агрегатавосстановителя можно использовать установку, подобную коксовой батарее. Очень важным параметром является повторное использование отходящих газов для обогрева самой печи.

Производство металла по данной схеме позволит отказаться от коксохимического, агломерационного, доменного и конвертерного производства и тем самым снизить себестоимость металла.

## Библиографический список

- I. Будников,  $\Pi.$   $\Pi.$  Реакции в смесях твёрдых веществ [Текст] /  $\Pi.$   $\Pi.$  Будников, A. M. Гинстлинг. M. : Стройиздат, 1971. C. 488.
- 2. Гельд, П. В. О взаимодействии окислов и их соединений с твёрдым углеродом [Текст] / П. В. Гельд, В. Г. Власов, Н. Н. Серебренников // Журнал прикладной химии. 1952. Т. 25, № 2. С. 121-133.
  - 3. Новые процессы получения металла [Текст] / Ю. С. Юсфин и др. М. : Наука, 1976. 278 с.
- 4. Новохатский, А. М. Экстракция железа из гематита твёрдым углеродом [Текст] / А. М. Новохатский, Д. Г. Филиппенко // Сборник научных трудов ДонГТУ. 2017. N 4. С. 49–56.
- 5. ГОСТ 11014-2001. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги [Текст]. Введ. 2003-01-01. М.: Изд-во стандартов, 2002. 8 с.
- метооы определения влаги [Текст]. Введ. 2003-01-01. М. : Изд-во станоартов, 2002. 8 с. 6. ГОСТ 6382-91. Топливо твёрдое минеральное. Методы определения летучих веществ [Текст]. — Введ. 1993-01-01. — М. : Изд-во стандартов, 1992. — 8 с.
- 7. ГОСТ 11022-95. Топливо твёрдое минеральное. Методы определения зольности [Текст]. Введ. 1991-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1996. 11 с.
  - © Новохатский А. М.
  - © Филиппенко Д. Г.
  - © <u>Иванишкин Д. С.</u>

Рекомендована к печати к.т.н., проф. каф. ММК ДонГТУ Ульяницким В. Н., консультантом по вопросам качества кокса и технологии доменной плавки Филиала № 12 ЗАО «ВНЕШТОРГСЕРВИС», к.т.н. Кузьменко В. Ф.

Статья поступила в редакцию 05.03.18.

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

### ПРЯМЕ ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТУ АНТРАЦИТОМ

У статті розглянуто відновлення залізорудного концентрату вуглецем антрациту в твердому вигляді. Подано схему виробництва металу, що виключає різні металургійні переділи (коксохімічний, агломераційний, доменний, конвертерний).

**Ключові слова:** концентрат, твердий вуглець (антрацит), пряме відновлення заліза, губчастве залізо, переплав.

**Doctor of Tech. Sc. Novohatskiy A. M., Philippenko D. G., Ivanishkin D. S.** (DonSTU, Alchevsk, LPR, tafadimas@mail.ru)

### DIRECT REDUCTION OF IRON-ORE CONCENTRATE BY ANTHRACITE

There has been examined the iron reduction from iron-ore concentrate by carbon of the hard-phase state anthracite. There has been presented the steelmaking flow diagram which eliminates the various metallurgical process stages (coke-chemical, agglomeration, blast-furnace, converter process).

Key words: concentrate, hard carbon (anthracite), direct iron reduction, sponge iron, remelting.