

На правах рукописи



МАКЕЕВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Специальность

05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва, 2018

Работа выполнена на кафедре физической химии и в инновационном научно-учебном центре «Ромелт» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

к.т.н., доцент,
доцент кафедры физической химии
НИТУ «МИСиС»

Зайцев Александр Константинович**Официальные оппоненты:**

д.т.н., генеральный директор
ООО «Институт тепловых
металлургических агрегатов и технологий
«Стальпроект»

Усачёв Александр Борисович

к.т.н.,
генеральный директор
ООО «ДиДиДжи Технолоджис»

Тихонов Дмитрий Николаевич**Ведущая организация:**

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук**

Защита состоится **«31» мая 2018 г. в 10:00** на заседании диссертационного совета Д 212.132.02 на базе Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» – <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Учёный совет. Копии отзывов можно присылать на e-mail: misistlp@mail.ru.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 года.

Учёный секретарь диссертационного
совета Д 212.132.02,
кандидат технических наук, доцент



А.В. Колтыгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Несмотря на довольно продолжительный период с момента создания первых внедоменных технологий производства чугуна, основанных на жидкофазном восстановлении железа, массового распространения такие процессы не получили. Это во многом объясняется недостаточной изученностью самого процесса восстановления в жидкой шлаковой ванне и требует дальнейшего совершенствования технологий, агрегатов и способов управления этими процессами.

Поскольку жидкофазное восстановление железа из шлака осуществляется продуктами термического разложения угля, исследование взаимодействия твердых углеродсодержащих материалов с железистыми шлаками имеет существенное значение для дальнейшего развития процессов жидкофазного получения чугуна.

В известных способах управления и принятых технических решениях для процесса Ромелт, основанном на плавлении и восстановлении железорудного сырья в жидкой шлаковой ванне, не уделяется достаточного внимания соотношению оксидов двух- и трехвалентного железа в шихте. При загрузке в печь железосодержащих материалов не учитываются особенности восстановления соответствующих оксидов, а также то обстоятельство, что в зависимости от вида и количества загружаемого сырья, в шлаке может доминировать тот или иной оксид железа. Особое значение этот вопрос приобретает при переработке гематитовых, лимонитовых и других железорудных материалов, в составе которых железо практически полностью находится в трехвалентном состоянии.

Настоящая работа направлена на изучение и исследование вопросов поведения оксидов железа в шлаковом расплаве, их взаимодействия с углеродом, а также практическое применение полученных результатов для технологии Ромелт.

Целью диссертационной работы является изучение физико-химических особенностей жидкофазного восстановления оксидов железа углеродсодержащими материалами, выявление общих закономерностей, разработка практических рекомендаций по совершенствованию технологии Ромелт.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучение диссоциации гематита в шлаковом расплаве;
2. Выявление особенностей жидкофазного восстановления двух- и трехвалентного оксида железа из шлака;
3. Исследование влияния свойств углеродсодержащих материалов на восстановление оксидов железа из шлака;
4. Разработка рекомендаций и новых схем переработки железосодержащего сырья на базе технологии жидкофазного восстановления Ромелт.

Научная новизна результатов исследования:

1. Теоретически (термодинамически) и экспериментально показано, что в шлаковом расплаве, при температурах ниже температуры разложения чистого гематита, происходит его частичная диссоциация; при этом доля образующегося двухвалентного железа значительно меньше, чем при разложении гематита до магнетита.

2. Проведено термодинамическое моделирование (ТДМ) жидкофазного восстановления оксидов железа и формирования чугуна в шлаковом расплаве с учетом удаления из реакционной зоны газообразных продуктов.

3. Методами ТДМ показано, что жидкофазное восстановление до металлического железа возможно только после практически полного перехода (Fe_2O_3) в (FeO). Экспериментально установлено, что восстановление железа до металла из шлака с доминированием Fe^{3+} идет медленнее; при этом на начальных стадиях процесса происходит резкое снижение доли Fe^{3+} в шлаке, связанное с восстановлением до Fe^{2+} .

4. По совокупности исследований дано объяснение зависимости производительности печи Ромелт от соотношения оксидов железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$) в перерабатываемом сырье.

Практическая значимость работы:

1. Установлено, что при растворении гематита в шлаке неизбежно будет присутствовать оксид трехвалентного железа. Для температур и концентраций железа в шлаке, типичных для печи Ромелт, доля двухвалентного железа при диссоциации гематита не превышает 10-15 %.

2. Показано, что при переработке в печи Ромелт железорудных материалов на основе трехвалентного железа происходит снижение производительности и увеличение концентрации железа в шлаковом расплаве.

3. Для улучшения управления процессом Ромелт наряду с мониторингом содержания общего железа в шлаковой ванне необходимо дополнительно контролировать соотношение (Fe_2O_3)/(FeO).

4. В промышленных агрегатах жидкофазного восстановления следует ограничить применение углей, содержащих сульфиды железа.

5. Предложены новые решения по совершенствованию технологии Ромелт позволяющие добиться улучшения технологических показателей при переработке сырья, в составе которого доминирует трехвалентное железо:

- вдувание мелких фракций угля в шлаковую ванну печи Ромелт;
- разделение процессов растворения/предвосстановления до Fe^{2+} исходного сырья и окончательного восстановления/формирования чугуна (дуплекс-процесс Ромелт).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях, выставках и конкурсах:

- The 9th International Congress «MACHINES, TECHNOLOGIES, MATERIALS 2012», Варна, Болгария, 19-21 сентября 2012 г;

- 45th International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC-2013, Бор, Сербия, 16-19 октября, 2013 г;

- 14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO SGEM 2014, Альбена, Болгария, 16-28 июня 2014 г;

- XIII Международной конференции «Новые тенденции рационального использования вторичных ресурсов и проблемы экологии», Москва, МЕТАЛЛ-ЭКСПО 2015;

- Seoul International Invention Fair (SIIF) 2016, Сеул, Корея, 1-4 декабря 2016 г;

- XX Московский международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед-2017», 16-19 мая 2017 г;

- Международная выставка «Идеи - Изобретения - новый продукт» iENA-2017, Нюрнберг, Германия, 2-5 ноября, 2017 г;

- Seoul International Invention Fair (SIIF) 2017, Сеул, Корея, 30 ноября – 3 декабря 2017 г;

- 2017 International Invention and Design Competition, Гонконг, Китай, 6-8 декабря, 2017 г.

Результаты исследований использованы в совместных работах, выполненных с организациями-партнерами:

- ООО «МетПромПроект» - разработка технологического задания на проектирование, основных технических и проектных решений по созданию комплекса по приготовлению и подаче в печь Ромелт пылеугольного топлива.

- ООО «МетПромПроект» - Предложение по переработке железосодержащих отходов интегрированного металлургического завода процессом Ромелт.

- ОАО «Ленгипромез» и АО «ВО «Тяжпромэкспорт» - Technological parameters and Romelt plant structure for processing iron-containing materials at HadiSolb works, Egypt.

- АО «ВО «Тяжпромэкспорт» - Технические решения и технологические расчеты по использованию технологии Ромелт для переработки железосодержащих руд Бескемпирского месторождения в Мангистауской области, Республика Казахстан.

Работа выполнена при поддержке:

- гранта РФФИ № 12-08-00022-а «Особенности жидкофазного восстановления оксидов железа различной валентности углеграфитовыми материалами из шлаковых расплавов»;

- Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Соглашение № 14.578.21.0049 (идентификатор RFMEFI57814X0049) «Разработка научных и технических решений по реализации инновационной технологии Ромелт для ликвидации железосодержащих техногенных отходов горных, обогащательных и металлургических предприятий, переработки неиспользуемых бедных железных руд».

Научные результаты, выносимые на защиту:

1. Результаты теоретических и экспериментальных исследований диссоциации гематита при его растворении в шлаковом расплаве.
2. Методика и результаты термодинамического моделирования жидкофазного восстановления оксидов железа и формирования чугуна в шлаковом расплаве с учетом удаления из реакционной зоны газообразных продуктов.
3. Закономерности экспериментального изучения кинетики жидкофазного восстановления двух- и трехвалентного железа углеродом.
4. Влияние пиритной серы угля на процесс жидкофазного восстановления.
5. Рекомендации и технические решения по совершенствованию технологии Ромелт для переработки сырья на основе трехвалентного железа.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, 4 из них в изданиях рекомендованных ВАК, в том числе 2 статьи опубликованы в иностранной версии издания, входящей в реферативную базу данных Web of Science. В общее число работ входят 3 патента на изобретения и 6 публикаций в изданиях, входящих в реферативную базу данных Scopus.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена сочетанием теоретических (термодинамических) расчетов с использованием самосогласованной базы термодинамических данных ТСИВ ИВТАНТЕРМО и экспериментального изучения рассмотренных процессов с применением современных аттестованных методов исследования. Полученные результаты подтверждаются представленным иллюстративным материалом. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Личный вклад автора

Автору работы принадлежит ведущая роль в проведении, обработке и анализе теоретических (термодинамических) расчетов, получении и обработке экспериментальных данных, обобщении результатов. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

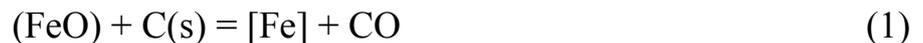
Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, библиографического списка использованных источников и 4 приложений. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 18 формул и 16 рисунков. Список литературы включает 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе выполнен обзор современных и перспективных технологий жидкофазного восстановления, рассмотрен механизм процесса, приведена информация по влиянию различных факторов на восстановление железа из шлаковых расплавов, проведен анализ данных различных кампаний опытно-промышленной печи Ромелт Новолипецкого металлургического комбината (НЛМК).

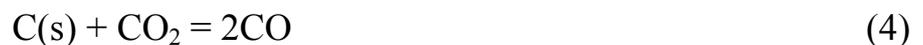
Восстановление оксидов железа из шлакового расплава углеродом является сложным, многостадийным, гетерогенным процессом, в котором исходным базовым восстановителем является твердый углерод C(s). По мере образования и накопления железоуглеродистых расплавов становится возможным восстановление углеродом, растворенным в металле [C]. Конечные стадии восстановления растворенной в шлаке закиси железа (FeO) и образования железоуглеродистых расплавов традиционно описывают суммарными реакциями:



Уравнения (1) и (2) - это уравнения материальных балансов, которые не отражают физико-химического механизма процессов. Следует выделить две возможные стадии такого механизма. Первая стадия - это восстановление на поверхности газового пузырька в шлаке по реакции:



Для развития газового восстановления (3) необходима рекомбинация образующегося CO₂, которая осуществляется на второй стадии за счет твердого (4) или растворенного в металле (5) углерода:



Суммарные процессы реакции (3) с реакциями (4) и (5) приводят к уравнениям материальных балансов (1) и (2), соответственно.

Принимая во внимание такой механизм, вполне очевидно, что на интегральную скорость жидкофазного восстановления железа из шлака оказывает влияние большое количество факторов. Это, прежде всего, характеристики углеродного восстановителя (реакционная способность, зольность и др.); температура, состав и свойства шлакового расплава; форма соединений железа в шихте и шлаке; содержание примесей (сера, фосфор и пр.) в шихтовых материалах.

При использовании железорудного сырья, содержащего трехвалентное железо, в шлаке может появляться заметное количество (Fe_2O_3). Это может существенно отражаться на кинетике восстановления и формировании чугуна.

Проведенный в работе анализ данных (таблица 1) различных кампаний на опытно-промышленной печи Ромелт, проработавшей около 15 лет на НЛМК, выявил зависимость производительности печи от вида перерабатываемого сырья и соотношения в нем оксидов железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$) при использовании одного и того же восстановителя – угля марки ОС (отощено-спекающийся).

Таблица 1 – Показатели опытно-промышленной печи Ромелт (НЛМК)

Показатель	Окалина МНЛЗ	Смесь конвертерного и доменного шламов	Гематитовая стойленская руда
Содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$, %	~ 81 (до 50 % Fe_{Me})	51-56	57-59
Среднее содержание FeO , %	27	40	12
Среднее содержание Fe_2O_3 , %	10,5	40	71
Отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$	0,4-0,5	0,9-1,1	5-6
Содержание шлакообразующих, %	до 5	до 15	до 15
Содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в шлаке печи Ромелт, %	1-1,5	2,5-3,0	3-6 и более
Производительность печи Ромелт по чугуну, т/час	30-36	16-18	10-12

При соотношении ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$) менее единицы производительность печи ограничивалась возможностями системы охлаждения, а концентрация железа в шлаке сохранялась на допустимом уровне (до 3 %). Однако при переработке гематитовой руды, фактором, лимитирующим производительность, стал рост содержания железа в шлаке выше допустимого уровня.

Исходя из проведенного анализа, были сформулированы цель и основные задачи исследования, имеющие практическую значимость. В работе использованы два подхода: термодинамическое моделирование (ТДМ) процессов с применением программного комплекса ИВТАНТЕРМО и проведение лабораторных экспериментов.

Во второй главе представлены результаты ТДМ и экспериментального изучения диссоциации гематита при его растворении в шлаке, что имеет практическое значение при переработке гематитовых руд в агрегатах с жидкофазным восстановлением. Очевидно, что окисленность железа в шлаке может снижаться в результате диссоциации (разложения) самого гематита.

Разложение чистого гематита на магнетит и кислород описывается реакцией:



При полной диссоциации по реакции (6) доля двухвалентного железа составит 33,3 %. При постоянном давлении по правилу фаз Гиббса ($C=1+K-\Phi$) трехфазное ($\Phi=3$) равновесие в двухкомпонентной ($K=2$) системе (6) является нонвариантным и возможно только при одной температуре. Согласно фазовой диаграмме Fe-O при атмосферном давлении это 1457 °С. Выше этой температуры разложение идет полностью. Константа равновесия K_P реакции (6) равна парциальному давлению кислорода P_{O_2} .

Термодинамика диссоциации гематита при его растворении в жидком шлаке меняется. В шлаковом растворе одновременно могут присутствовать оксиды двух- и трехвалентного железа:



Выражение для константы равновесия K_P реакции (7):

$$K_P = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{(\text{FeO})}^4}{a_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^2} = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot X_{(\text{FeO})}^4 \cdot \gamma_{(\text{FeO})}^4}{X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^2 \cdot \gamma_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^2} \quad (8)$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода; $a_{(\text{FeO})}$ и $a_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ – активности, $X_{(\text{FeO})}$ и $X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ – равновесные мольные доли, $\gamma_{(\text{FeO})}$ и $\gamma_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ – коэффициенты активности FeO и Fe₂O₃ в шлаке.

Основой ТДМ являются расчеты равновесных составов реагирующей смеси. Для этого необходимо задать значения термодинамических параметров, определяющих условия равновесия, исходный состав системы, провести выбор возможных соединений и конденсированных фаз.

Расчеты выполнены в интервале 1400-1500 °С. При растворении в шлаке диссоциация гематита по реакции (7) происходит в объеме расплава. В этом случае равновесие (7) не зависит от состава газовой фазы над расплавом, и, пренебрегая гидростатическим давлением, значение P_{O_2} определяется внешним давлением (для процесса Ромелт - 1 атм) и избыточным давлением $P_{\text{изб}}$ выделяющегося кислорода в газовом пузырьке. Величина $P_{\text{изб}}$ зависит от поверхностного натяжения шлака σ и диаметра пузырька d по известной формуле Лапласа $P_{\text{изб}}=4\sigma/d$. Взяв для оценки значение $\sigma=0,5$ Н/м, получим, что при диаметре ~ 20 мкм ($P_{\text{изб}}=1$ атм) давление в пузырьке составит 2 атм.

Моделирование проведено при допущении, что все компоненты шлака образуют идеальный (совершенный) раствор ($\gamma_{(FeO)} = \gamma_{(Fe_2O_3)} = 1$). В этом случае выражение для K_P реакции (7) приобретет вид:

$$K_P = \frac{P_{O_2} \cdot X_{(FeO)}^4}{X_{(Fe_2O_3)}^2} \quad (9)$$

В модели идеального раствора значения $X_{(FeO)}$ и $X_{(Fe_2O_3)}$ не зависят от состава шлака и концентраций его базовых компонентов. Шлак является «нейтральным» растворителем для FeO и Fe₂O₃, поэтому все его компоненты можно заменить любым соединением, которое не взаимодействует с оксидами железа. Таким шлакообразующим веществом было выбрано SiO₂.

Для моделирования использованы значения ($Fe_{общ}$) 1 %, 3 % и 9 %. Исходя из этого, вычислены числа молей Fe₂O₃ и SiO₂ для определения исходного состава: 0,5 и 99,5; 1,6 и 98,4; 5,2 и 94,8. Таким образом, исходный состав задавали в числах молей Fe₂O₃ и SiO₂, а равновесный состав рассчитывался для систем, включающих только O₂, SiO₂, FeO и Fe₂O₃, причем все оксиды находятся в одной фазе – идеальном растворе.

Результаты расчетов показали (рисунок 1), что частичная диссоциация гематита в шлаковом расплаве возможна при температурах, ниже температуры разложения чистого гематита. При этом доля двухвалентного железа увеличивается с ростом температуры, а увеличение концентрации железа приводит к заметному обратному эффекту. Учет избыточного давления в газовых пузырьках незначительно снижает степень диссоциации.

Термодинамическое моделирование отражает общие закономерности процесса, но расчетные характеристики носят качественный характер, и для подтверждения расчетов были проведены эксперименты.

Последовательность экспериментальных операций сводилась к следующему: нагрев синтетического безжелезистого шлака (30 г) до заданной температуры; сброс навески гематитовой руды на поверхность расплава (масса навески рассчитывалась из условия получения концентрации ($Fe_{общ}$) 1 %, 3 % и 9 %); растворение гематита при перемешивании системы; охлаждение полученного шлака; анализ пробы шлака на общее и двухвалентное железо. Синтетический безжелезистый шлак во всех опытах имел одинаковый состав (масс. %): 39 SiO₂, 34 CaO, 15 Al₂O₃, 12 MgO. Используемая руда являлась гематитом технической чистоты: 96 % Fe₂O₃ и 0,2 % FeO.

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов (рисунок 1) показывает хорошее согласование. Эксперименты полностью подтверждают закономерности, выявленные теоретическими расчетами. Учет избыточного давления выделяющегося кислорода в газовом пузырьке (2-4 атм) дает наилучшее соответствие ТДМ и эксперимента.

Таким образом, при температурах и концентрациях железа в шлаке, характерных для процесса Ромелт, возможна частичная диссоциация гематита, но доля (Fe^{2+}) при этом не превышает 10-15 %. Следовательно, при переработке окисленного сырья в шлаковой ванне неизбежно будет присутствовать (Fe_2O_3). Поэтому следующим этапом работы было проведение теоретических расчетов и модельных экспериментов, непосредственно связанных с жидкофазным восстановлением железа при наличии трехвалентного оксида в расплаве.

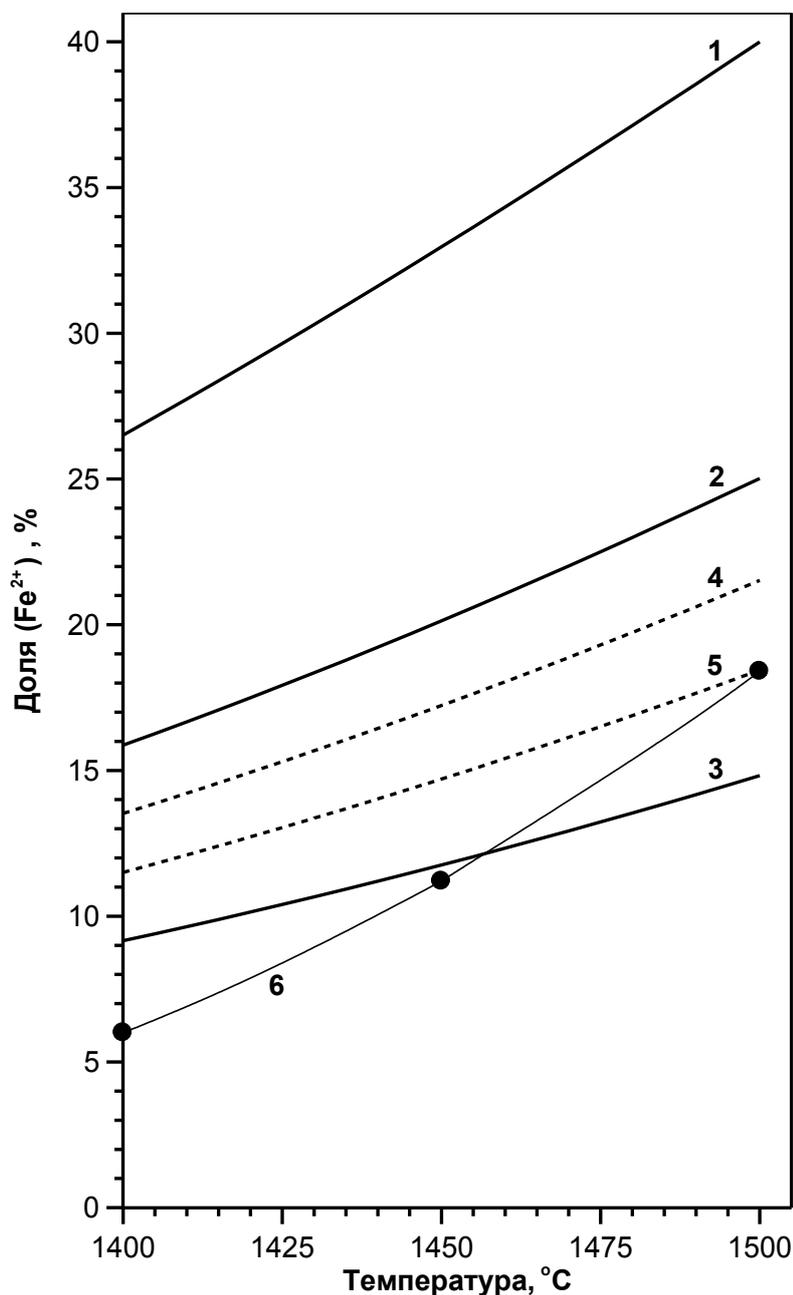


Рисунок 1 – Зависимости доли двухвалентного (Fe^{2+}) железа в шлаке от температуры при различных давлениях и концентрациях общего железа ($\text{Fe}_{\text{общ}}$):
 1 – ($\text{Fe}_{\text{общ}}$)=1 %, P=1 атм; 2 – ($\text{Fe}_{\text{общ}}$)=3 %, P=1 атм; 3 – ($\text{Fe}_{\text{общ}}$)=9 %, P=1 атм;
 4 – ($\text{Fe}_{\text{общ}}$)=3 %, P=2 атм; 5 – ($\text{Fe}_{\text{общ}}$)=3 %, P=4 атм; 6 – экспериментальные значения при ($\text{Fe}_{\text{общ}}$) \approx 3 %, P=1 атм

В третьей главе представлены результаты ТДМ и экспериментального изучения особенностей жидкофазного восстановления двух- и трехвалентного железа из шлакового расплава углеродсодержащими материалами (УМ).

Отличительной особенностью выполненного моделирования было использование специального расчетного модуля, совместимого с программным комплексом ИВТАНТЕРМО. Данный модуль предоставляет возможность расчета равновесного состава систем при автоматическом изменении числа молей одного из веществ с заданным шагом. При этом в расчете каждого состояния сохраняются и участвуют только конденсированные вещества предыдущего равновесия, а его газовые компоненты не участвуют (удаляются). Такая методика наиболее адекватно соответствует реальному протеканию процесса жидкофазного восстановления, когда газообразные продукты удаляются из шлака. Кроме того, она позволяет проследить последовательность стадий восстановления по мере увеличения расхода восстановителя.

Все расчеты выполнены для давления 1 атм и температуры 1450 °С. Методика задания состава шлака была аналогична использованной ранее при ТДМ диссоциации гематита. Исходный состав задавали в числах молей: 2 Fe₂O₃ и 98 SiO₂. Это соответствует массовому содержанию (Fe_{общ}) 3,7 %, что типично для шлаков Ромелт. Равновесный состав шлака рассчитывался для системы из SiO₂, FeO и Fe₂O₃, которые образуют одну фазу – идеальный раствор.

В таблице 2 приведены основные характеристики пяти моделей расчетов. Особенностью модели 3 является выбор СО в качестве восстановителя. Конечным продуктом в моделях 4 и 5 являются железоуглеродистые расплавы, при этом в модели 4 образуется идеальный раствор [Fe-C]. Для модели 5 учитываются фактические активности [Fe] и [C], рассчитанные по уравнениям Чипмана (10)-(12). Шаг расчета по числу молей углерода был 0,025 моля, в модели 5 – 0,05 моля.

Таблица 2 - Модели ТДМ жидкофазного восстановления железа из шлака

Модель №	Восстановитель	Шлак	Металл	Газовая фаза
Модель 1	C _{гр}	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , FeO Идеальный раствор	Fe	CO, CO ₂
Модель 2	C _{гр}	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , FeO Идеальный раствор	Fe	CO, CO ₂ , O ₂
Модель 3	CO	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , FeO Идеальный раствор	Fe	CO, CO ₂
Модель 4	C _{гр}	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , FeO Идеальный раствор	Fe, C Идеальный раствор	CO, CO ₂
Модель 5	C _{гр}	SiO ₂ , FeO Идеальный раствор	Fe, C Учет $\gamma_{[C]}$, $\gamma_{[Fe]}$	CO, CO ₂

$$\lg a_{[C]} = \frac{1180}{T} - 0,87 + \left(0,72 + \frac{3400}{T} \right) \cdot y_C + \lg \frac{y_C}{1 - y_C} \quad (10)$$

$$\lg a_{[Fe]} = - \left(0,36 + \frac{1700}{T} \right) \cdot y_C^2 + \lg (1 - y_C) \quad (11)$$

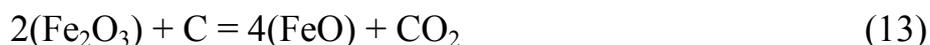
$$y_C = \frac{X_C}{1 - X_C} \quad (12)$$

где T – абсолютная температура, X_C – мольная доля углерода в расплаве.

Уравнения (10)-(12) позволяют вычислить коэффициенты активности углерода $\gamma_{[C]}$ и железа $\gamma_{[Fe]}$ с заданным значением X_C в однофазной области расплава, которая, согласно фазовой диаграмме Fe-C при 1450 °С, существует примерно от 5 ат. % до 20 ат. %.

Визуализация результатов представлена в виде зависимостей от расхода восстановителя долей углерода и железа, связанных, соответственно, в углерод- и железосодержащие соединения (рисунок 2, а, б и 3, а, б), а также концентраций отдельных компонентов в шлаке, металле и газовой фазе.

Результаты модели 1 (рисунок 2) показывают, что, по мере роста расхода углерода, сначала происходит восстановление (Fe_2O_3) до (FeO); при этом основным компонентом газовой фазы является CO_2 , что соответствует стехиометрии реакции:



Восстановление до металлического железа становится возможным только после практически полного протекания реакции (13) (рисунок 2, б) при остаточной концентрации (Fe_2O_3) близкой к нулю (менее $6 \cdot 10^{-5}$ мол. %). Доминирующим компонентом газовой фазы становится CO , т.е. процесс описывается стехиометрией реакции:



Включение в число веществ O_2 (модель 2) приводит к изменениям лишь при малых расходах восстановителя. Это связано с частичной диссоциацией гематита в шлаке (7) и появлению O_2 в удаляемой газовой фазе, что приводит к незначительному снижению расхода углерода на восстановление (Fe_2O_3) до (FeO). Легкость превращения (Fe_2O_3) в (FeO) подтверждается результатами расчета модели 3, в которой восстановителем является CO , но, как и ранее, восстановление до металлического железа начинается после полного восстановления (Fe_2O_3).

Учет образования металлической фазы в приближении об идеальности растворов $[Fe-C]$ в модели 4 (рисунок 3) приводит к увеличению расхода углерода. Однако такое приближение не описывает ограниченную растворимость углерода в расплаве железа, которая при 1450 °С не может превышать 19,9 мол. %.

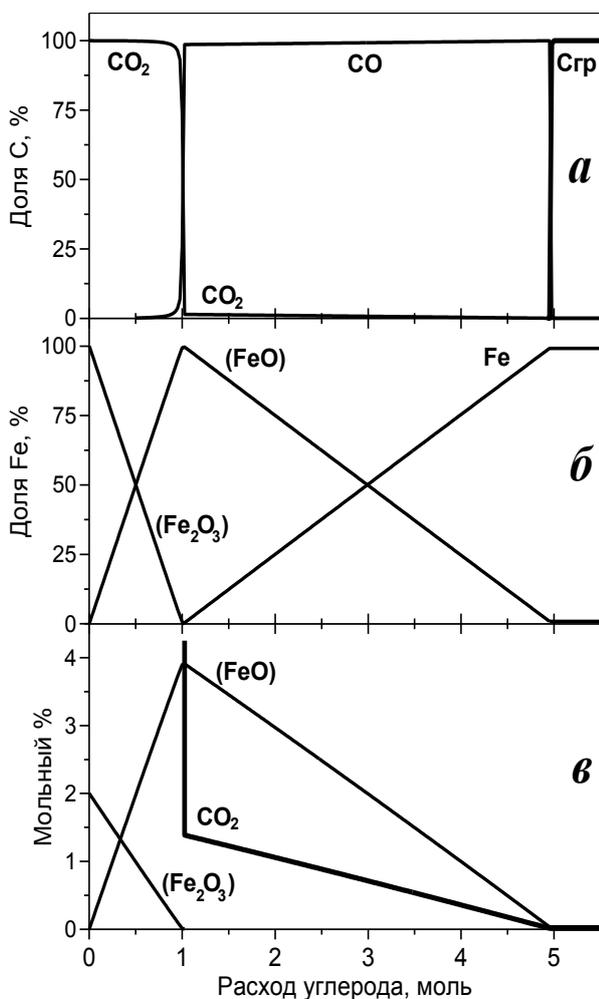


Рисунок 2 – Результаты ТДМ, модель 1

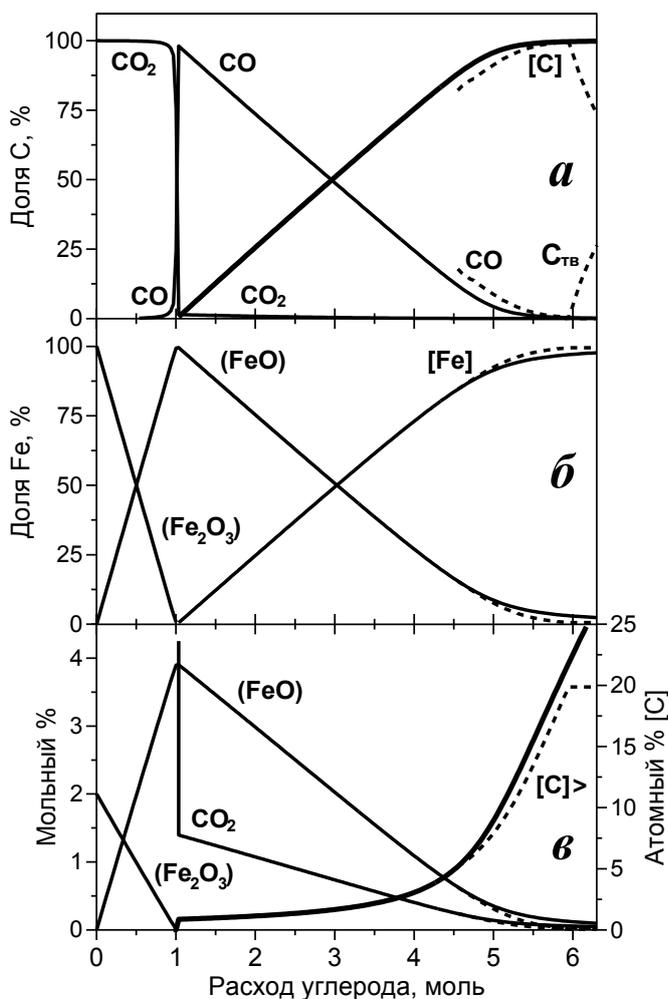


Рисунок 3 – Результаты ТДМ, модели 4 и 5 (---)

Этот недостаток устраняется в модели 5 при учете коэффициентов активности $\gamma_{[C]}$ и $\gamma_{[Fe]}$. При равновесии с избыточным углеродом и максимальной концентрации $[C]$ 19,9 мол.% (5,1 % масс.) остаточное содержание (FeO) равно 0,021 мол.% (рисунок 3, в). Формирование капель малоуглеродистых расплавов железа при 1450 °С возможно при остаточной концентрации (FeO) в шлаке на уровне 0,5-0,2 %.

Термодинамическое моделирование показывает, что жидкофазное восстановление железа становится возможным только после предварительного восстановления в шлаковом расплаве (Fe_2O_3) до (FeO). Это не исключает формирования капель железоуглеродистых расплавов в шлаковой ванне печи Ромелт со средним объемным содержанием (Fe_2O_3) отличным от нуля. При замешивании частиц угля в шлак, безусловно, локально создаются условия для восстановления железа и формирования капель чугуна вне зависимости от содержания (Fe_2O_3) в шлаковой ванне. Однако присутствие этого оксида, по-видимому, может заметно отражаться на общей кинетике процесса. Термодинамическое моделирование не позволяет оценить такое влияние, а также учесть свойства углеродного восстановителя, поэтому были проведены экспериментальные исследования.

Основой сконструированной экспериментальной установки (рисунок 4) является печь Таммана. Для перемешивания расплава использовали оснастку, изготовленную из корунда, и присоединенную к приводу (верхнеприводная мешалка) через редуктор. Механическое перемешивание обеспечивало усреднение состава шлака по всему объему тигля и обновление реакционной поверхности шлак - УМ.

Последовательность проведения экспериментов сводилась к следующим действиям. Тигель с исходным шлаком помещался в холодную печь. После расплавления шлака и вывода печи на рабочий режим (1450°С) на поверхность расплава сбрасывался УМ, и включалось перемешивающее устройство. Сброс угля считался началом отсчета времени опыта. Были использованы корундовые тигли одной формы и размера. При постоянной массе шлака (30 г) это обеспечивало одинаковую площадь контакта шлак - УМ во всех опытах.

В качестве модельных восстановителей были выбраны каменноугольный активный уголь марки КАД и березовый активный уголь марки БАУ-А. Это углеродные тела с развитой пористой структурой и большой удельной поверхностью (рисунок 5 а, в); они имеют максимальную реакционную способность к регенерации CO₂ (4).

Для экспериментов отбирали фракцию размером –2+1 мм каждого угля. Данная фракция с учетом размера тигля не затрудняла механическое перемешивание расплава. Масса навесок (3-5 г) обеспечивала многослойное покрытие поверхности расплава частицами углей.

Первоначально выплавляли модельные шлаки, в которых обеспечивалось доминантное содержание того или иного оксида железа (таблица 3). Далее, используя эти шлаки, проводили серии экспериментов по восстановлению каждым углем и анализировали полученные шлак и металл. Для подтверждения воспроизводимости полученных данных проводили дублирующие опыты с практически полным повторением всех параметров.

Степень восстановления железа μ и долю трехвалентного железа в шлаке η вычисляли по формулам:

$$\mu = \frac{(Fe_{общ}^0) - (Fe_{общ})}{(Fe_{общ}^0)}, \quad (15)$$

$$\eta = \frac{(Fe^{3+})}{(Fe_{общ})}, \quad (16)$$

где $(Fe_{общ}^0)$ и $(Fe_{общ})$ – концентрация железа в исходном шлаке и после опыта; (Fe^{3+}) – концентрация трехвалентного железа в шлаке после опыта.

Таблица 3 - Химический состав исходных шлаков

Марка шлака	Концентрация, масс. %							Доля (Fe ³⁺), %
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe _{общ}	
Fe ²⁺	36-37	31-32	9-10	15-16	4,2	2,3	4,9	33,2
Fe ³⁺	35-36	29-30	10-11	15-16	0,9	6,5	5,2	86,7



Рисунок 4 – Фотографии экспериментальной установки

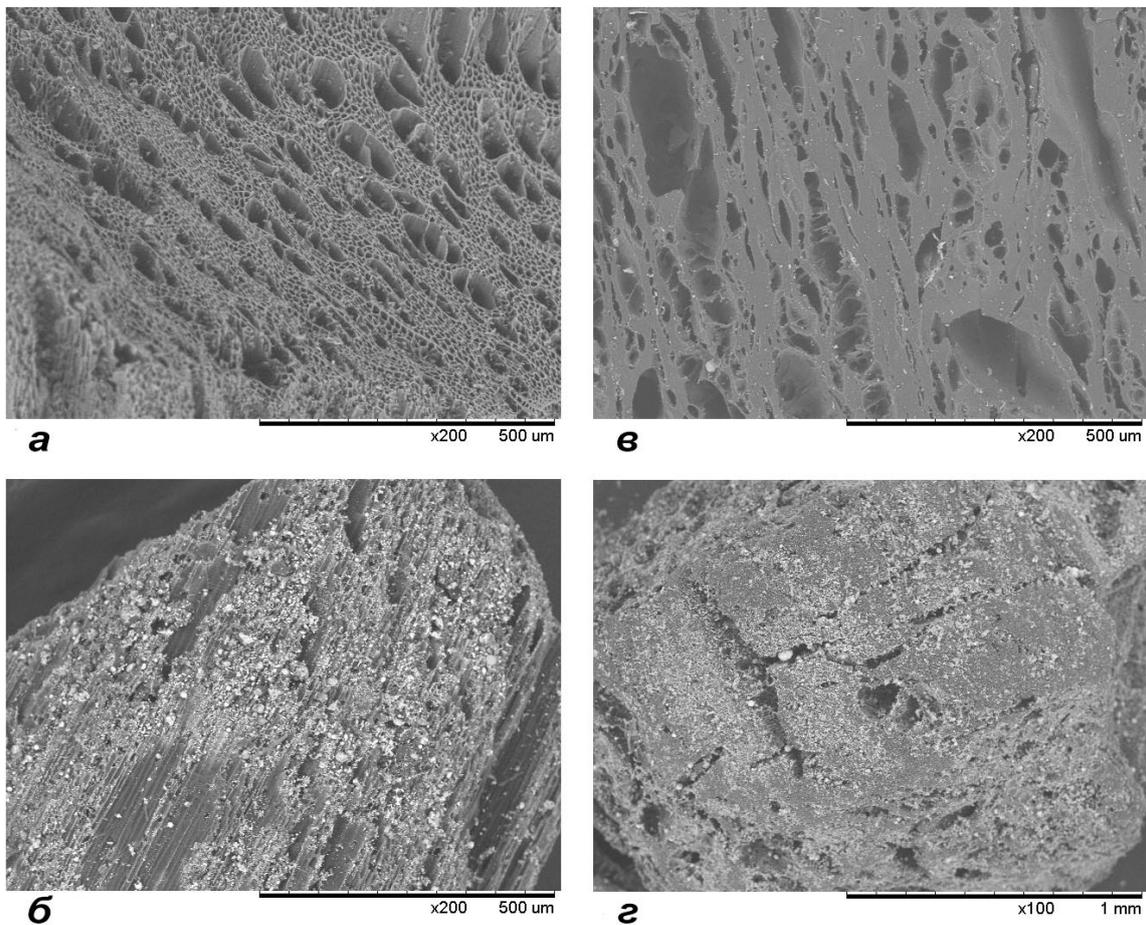


Рисунок 5 Морфология поверхности активных углей БАУ-А (а, б) и КАД (в, г):
а, в – исходных частиц; б, г – после экспериментов

Зависимости степени восстановления μ и доли трехвалентного железа η от времени выдержки (рисунок 6) показывают, что для угля КАД изменение μ в ходе опыта имеет две важные особенности. Первая - это S-образный вид кинетических кривых восстановления с тремя четко выделяемыми периодами: инкубационный (начальный), главный период наиболее интенсивного восстановления и конечный, когда скорость процесса снижается.

Инкубационный период, прежде всего, обусловлен накоплением первичных капель железоуглеродистых расплавов, а последующая стадия быстрого восстановления – включением в процесс уже образовавшихся капель металла и растворенного в них углерода, обеспечивающего реакцию (2). Падение скорости восстановления в заключительном периоде, на первый взгляд, может объясняться снижением концентрации железа в шлаке.

Второй особенностью является разница в развитии процесса восстановления из шлаков, содержащих двух- и трехвалентное железо. Для шлака с доминированием Fe^{3+} кинетическая кривая восстановления запаздывает по времени на 5–10 мин. Интенсивное развитие процесса в этом шлаке становится возможным только после снижения доли Fe^{3+} (рисунок 6, в).

Восстановительная способность угля БАУ-А заметно больше в сравнении с углем КАД. Это проявляется как в существенном уменьшении инкубационного периода, так и в более крутом характере кинетических кривых восстановления и достижении за то же время большей степени восстановления (рисунок 6, а, б). Таким образом, более раннее замедление процесса для угля КАД обусловлено не только снижением остаточной концентрации железа в шлаке, но свойствами самого восстановителя.

Исследование и сравнение морфологии двух углей после экспериментов не выявило каких-либо кардинальных отличий. Поверхность магнитных частиц углей после опытов характеризуется обилием металлизированных капелек шлака (рисунок 5 в, г). Визуально частицы угля БАУ металлизированы сильнее.

Исследования свойств углей показали существенные отличия. Несмотря на близкую по значению удельную поверхность (КАД 572 м²/г; БАУ-А 530 м²/г), уголь БАУ-А отличается малыми значениями зольности 2,2 % и содержания серы 0,07 %. Для КАД эти характеристики примерно в 5 раз больше (11,1 % и 0,33 % соответственно). Это проявляется и в анализах полученного металла и шлака. Содержание серы в металле после опытов с КАД практически на порядок больше – 0,035 %, против 0,0038 % с углем БАУ-А.

Таким образом, восстановительная способность углей четко коррелирует с их зольностью и содержанием серы. Данное обстоятельство учитывали при выборе промышленных углей, для дальнейших исследований.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований жидкофазного восстановления коксовыми остатками углей (КОУ) и предложения по совершенствованию технологии Ромелт.

Выбранные угли ОС (отощено-спекающийся) и Б (бурый) предварительно подвергали высокотемпературному пиролизу для удаления летучих веществ. Таким образом, были получены три вида коксовых остатков: образец КОУ-ОС сопоставим по зольности и содержанию серы с активным углем КАД, образец

КОУ-ОС₁ отличающийся высокой зольностью, и образец КОУ-Б с аномально высоким содержанием серы (таблица 4). Методика экспериментов по восстановлению была идентичной примененной ранее для активных углей, за исключением использования только шлака на основе трехвалентного железа.

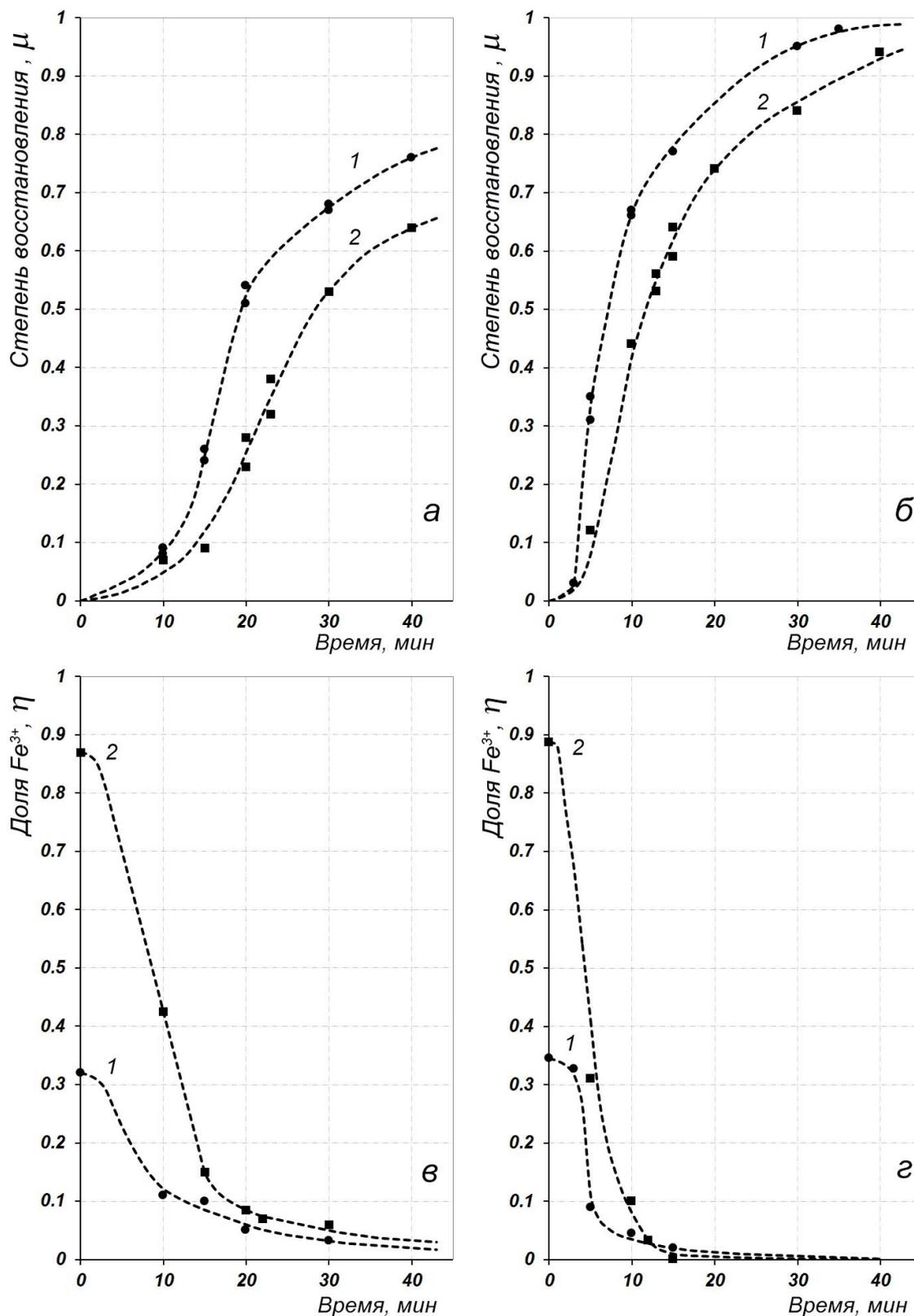


Рисунок 6 - Кинетика жидкофазного восстановления железа из шлаков: 1 (Fe²⁺) и 2 (Fe³⁺) активными углями (а, в – КАД; б, г – БАУ-А)

Таблица 4 – Характеристики УМ. Результаты анализов металла и шлака

Название УМ	Характеристики УМ		Металл		Шлак	
	A, %	S _{общ.} , %	[C]	[S]	(S)	(Fe _{общ.})
КОУ-Б	20,5	1,96	2,03	0,72	0,21	1,73
КОУ-ОС ₁	27,0	0,27	3,43	0,055	0,028	1,86
КОУ-ОС	11,3	0,27	3,05	0,035	0,013	2,01
БАУ-А	2,2	0,07	4,00	0,009	0,0038	1,88
КАД	11,1	0,33	3,67	0,090	0,035	1,96

Кинетические кривые жидкофазного восстановления железа с применением КОУ имеют S-образный вид, как и для активных углей (рисунок 7). Однако увеличивается продолжительность начального (инкубационного) периода, когда восстановление идет преимущественно углеродом самих угольных частиц. Увеличение начального периода наблюдается в последовательности КОУ-ОС → КОУ-ОС₁ → КОУ-Б.

Заметные различия проявляются и на втором, главном периоде, когда в процесс восстановления включается углерод, растворенный в каплях получаемого металла. Для КОУ-ОС₁ и КОУ-ОС этот период имеет четко выраженный характер, и при больших временах значения степени восстановления приближаются к показателям КАД, а для КОУ-ОС даже превосходят их. Однако для КОУ-Б заметного ускорения на главном периоде не наблюдается. Это можно объяснить только очень высоким содержанием серы в металле, что подтвердилось данными химического анализа (таблица 4).

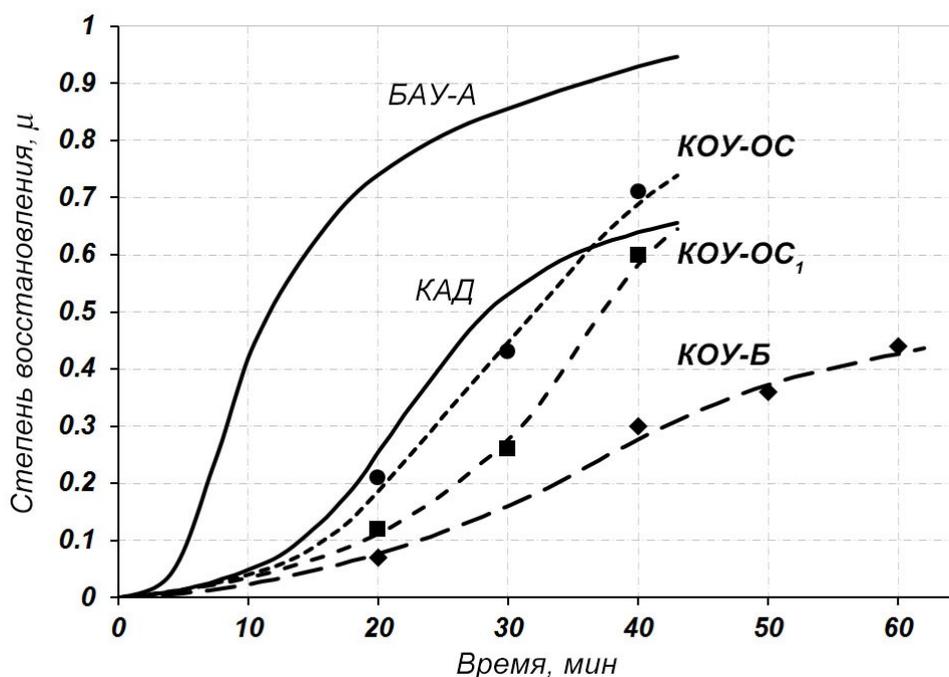


Рисунок 7 - Кинетика жидкофазного восстановления железа КОУ-ОС, -ОС₁, -Б в сравнении с активными углями БАУ-А и КАД

Методами рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии проведена идентификация серосодержащих минеральных составляющих как в исходном угле Б, так и в КОУ-Б. В исходном угле сера присутствует в виде гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и пирита FeS_2 . При получении КОУ включения гипса и пирита превращаются в CaS и FeS , соответственно. Далее при жидкофазном восстановлении CaS будет растворяться в шлаке, а FeS – в каплях первичного металла. Сера в железе является поверхностно-активным элементом и, блокируя поверхность капель металла, препятствует развитию восстановления (2) и рекомбинации (5) растворенным углеродом, которые обеспечивают максимальную скорость суммарного процесса.

Таким образом, пиритная сера угля оказывает наибольшее негативное влияние на кинетику процесса. Применительно к промышленным агрегатам жидкофазного восстановления следует ограничить использование углей, содержащих сульфиды железа.

По совокупности проведенных исследований можно утверждать, что окисленность железа в исходном сырье имеет существенное значение для процесса Ромелт. Использование железорудных материалов, содержащих, в основном, трехвалентное железо, приводит к снижению производительности печи и увеличению остаточной концентрации железа в шлаке. Известные способы управления процессом Ромелт не предусматривают контроль соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в шлаковой ванне. Поэтому для улучшения управления процессом следует рекомендовать определение не только общего содержания железа в шлаке, но и контролировать его валентное состояние. Однако решение задачи увеличения эффективности переработки высокоокисленного сырья требует применения новых методов и подходов.

На основе исследований предложены решения по совершенствованию технологии Ромелт, позволяющие добиться улучшения технологических показателей при переработке сырья, в составе которого доминирует трехвалентное железо:

- вдувание мелких фракций угля в шлаковую ванну печи Ромелт (применение пылеугольного топлива);
- разделение процессов растворения/предвосстановления до Fe^{2+} исходного сырья и окончательного восстановления/формирования чугуна (дуплекс-процесс Ромелт).

В технологии Ромелт в настоящее время не предусмотрено разделение угля на фракции перед загрузкой. В надшлаковом пространстве печи существуют мощные восходящие и боковые газовые потоки, которые препятствуют достижению малыми частицами угля шлаковой ванны. Наиболее мелкие частицы витают в зоне дожигания и уносятся с газовой фазой, что подтверждается данными по замерам состава пыли печи Ромелт (НЛМК). Таким образом, мелкие частицы угля практически не участвуют в процессе

восстановления, а их присутствие в зоне дожигания приводит к ухудшению теплового баланса агрегата из-за уменьшения степени дожигания газов.

Восстановление железа в печи Ромелт происходит преимущественно в верхнем слое шлаковой ванны, насыщенном КОУ. Замешивание КОУ в объем шлаковой ванны затруднено из-за плохого смачивания частиц шлаком. Вполне очевидно, что вдувание пылеугольного топлива (ПУТ) непосредственно в объем шлаковой ванны приведет к увеличению времени и площади контакта железосодержащего расплава с углем. Это интенсифицирует восстановительный процесс, особенно предвосстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} в объеме шлака.

Отсев мелких (менее 5 мм) фракций угля, их подготовка и вдувание в виде ПУТ в шлаковую ванну на уровне фурм нижнего ряда, позволит улучшить показатели работы печи. Дополнительно уменьшится вынос угля с отходящими газами, повысится степень дожигания газов, что также положительно отразится на показателях работы печи.

По применению ПУТ в технологии Ромелт получен патент РФ. Изобретение неоднократно отмечено на международных выставках различными наградами. В области практического применения по данному направлению совместно с организацией ООО «МетПромПроект» выполнен ряд предпроектных работ.

Как показано ранее, попадающий в жидкий шлак гематит диссоциирует лишь частично, а восстановление железа из шлаков с доминирующим содержанием трехвалентного железа идет менее интенсивно, чем из шлаков с двухвалентным железом. Это подтверждается и проведенным анализом производственных данных опытно-промышленной печи Ромелт (таблица 1). Поэтому для переработки высокоокисленного железорудного сырья предложен комплекс из двух печей – «дуплекс-процесс Ромелт».

В первой (плавильно-восстановительной) печи осуществляется подготовка шлакового расплава, в котором оксид трехвалентного железа частично становится двухвалентным. При этом в первую печь могут подаваться более низкосортный уголь и неподготовленные флюсы для формирования необходимого состава шлака (например, известняк вместо извести). Во второй (восстановительной) печи происходит окончательное восстановление железа и формирование чугуна. Технически возможно реализовать отвод газов из второй печи в первую для дожигания и возврата тепла.

По данному направлению получено два патента РФ. Концепция дуплекс-процесса Ромелт использована в ряде предпроектных работ, выполненных для металлургических предприятий РФ и зарубежных стран.

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Методами термодинамического моделирования и экспериментально показано, что жидкофазное восстановление железа из шлака с доминированием трехвалентного железа протекает медленнее, чем из шлака с двухвалентным железом. При этом восстановлению до металлического железа и формированию чугуна предшествует стадия восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} .

2. Теоретически и экспериментально установлена частичная диссоциация Fe_2O_3 при растворении в шлаковом расплаве при температурах ниже температуры разложения чистого гематита. Повышение температуры и снижение общего содержания железа в шлаке способствует диссоциации, однако для параметров, характерных для технологии Ромелт, доля образующегося FeO не превышает 10-15 %.

3. В соответствии с разработанной моделью восстановления установлены причины снижения производительности и повышения содержания железа в шлаке на опытных плавках печи Ромелт (НЛМК) при переработке аглоруды. Для улучшения управления процессом необходимо контролировать не только общее содержание железа в шлаке, но и его валентное состояние.

4. Выявлено отрицательное влияние пиритной серы угля на процесс жидкофазного восстановления железа. В промышленных агрегатах следует ограничить применение углей, содержащих сульфиды железа.

5. Для переработки в печи Ромелт окисленного железорудного сырья на основе трехвалентного железа предложено использовать отдельные агрегаты предварительного восстановления (до Fe^{2+}) и окончательного восстановления железа и формирования чугуна. На предлагаемое усовершенствование получено два патента РФ.

6. Для интенсификации процесса восстановления железа, уменьшения выноса угольной пыли из печи и повышения степени дожигания газов предложено проводить отсев мелких фракций угля с последующей их подготовкой и вдуванием в объем шлаковой ванны. На предлагаемое решение получен патент РФ.

7. Результаты исследований были использованы при выполнении хоздоговорных работ, технико-коммерческих предложений и технологических расчетов процесса Ромелт.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Применение инновационной технологии Ромелт для переработки железосодержащих отходов горно-металлургических предприятий / В.А. Роменец, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев и др. // *Металлург*, № 5, – 2010. – С. 34-37.

2. Диссоциация гематита при растворении в шлаке / А.К. Зайцев, С.А. Макеев, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2013. – №7. – С. 57-61.

3. Зайцев А.К., Макеев С.А. // Термодинамическое моделирование жидкофазного восстановления железа из шлака». Известия вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 3. – С. 64-69.

4. Особенности жидкофазного восстановления оксидов двух- и трехвалентного железа из шлака углеродом / С.А. Макеев, А.К. Зайцев, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев // Металлург. – 2015. – № 2. – С.41-47.

5. Шкурко Е.Ф., Валавин В.С., Макеев С.А. Анализ внедоменных и бескоксовых процессов получения железа из руд // Каталог статей «Черная Металлургия: состояние и перспективы». Специальный выпуск: Институту «Черметинформация» 70 лет. – 2013. – С. 112-124.

6. Использование пылеугольного топлива в процессе Ромелт / В.С. Валавин, М.Н. Шаталов, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев // Вестник Московского Государственного Открытого Университета. Серия: Техника и технология. – 2013. – № 1. – С. 5-10.

7. Пат. 2618297 РФ. Способ производства чугуна процессом жидкофазного восстановления Ромелт / В.А. Роменец, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев и др. // – Бюл. – 2017. № 13. Опубл. 03.05.2017.

8. Пат. 2618030 РФ. Способ управления процессом жидкофазного восстановления Ромелт для переработки железосодержащих материалов высокой степени окисленности / В.А. Роменец, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев и др. // Бюл. – 2017. – № 13. Опубл. 02.05.2017.

9. Пат. 2637840 РФ. Способ производства чугуна дуплекс-процессом Ромелт (варианты) / В.А. Роменец, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев и др. // Бюл. – 2017. – № 34. Опубл. 07.12.2017.

10. Romelt technology: New possibilities for recycling of wastes / S. Makeev, V. Romenets, V. Valavin et. al. // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. – V2, № 4. – 2014. – P. 203-209.

11. Smelting reduction of iron oxides as applied to red mud processing / S. Makeev, A. Zaytsev, Y. Pokhvisnev et. al. // Ibid. – V2, № 4. – 2014. – P. 211-218.

12. Диссоциация гематита при растворении в шлаке / С.А. Макеев А.К. Зайцев, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев // Труды V Международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология. Безопасность технологических процессов». – М., МИСиС, 2010. – С. 145-146.

13. Зайцев А.К., Макеев С.А., Валавин В.С. Особенности кинетики жидкофазного восстановления железа углеродом энергетических углей // Труды IV Международной научно-практической конференции «Печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии и машиностроении». – М., МИСиС, 2008. – С. 188-197.

14. The peculiarities of iron oxide reduction by Romelt technology / S. Makeev, V. Romenets, Yu. Pokhvisnev et. al. // Proceedings of 45th International October Conference on Mining and Metallurgy – IOС-2013. – Vor, 2013. P. 116-119.

15. Технические и проектные решения по вдуванию пылеугольного топлива (ПУТ) в шлаковую ванну печи Ромелт / В.С. Валавин, В.А. Роменец, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев и др. // Труды шестой международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология». – М., МИСиС, 2012. – С. 77-85.