

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»
Российская академия естественных наук

*90-летию Сибирского государственного
индустриального университета посвящается*

**ВЕСТНИК
ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

Отделение металлургии

Сборник научных трудов

Издается с 1994 г. ежегодно

Выпуск 43

Москва
Новокузнецк
2020

УДК 669.1(06)+669.2/.8.(06)+621.762(06)+669.017(06)

ББК 34.3я4

В 387

В 387 Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. Вып. 43 / Редкол.: Е.В. Протопопов (главн. ред.), М.В. Темлянецв (зам. главн. ред.), Г.В. Галевский (зам. главн. ред.) [и др.]: Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2020. – 272 с., ил.

Издание сборника статей, подготовленных авторскими коллективами, возглавляемыми действительными членами и членами-корреспондентами РАЕН, других профессиональных академий, профессорами вузов России. Представлены работы по различным направлениям исследований в области металлургии черных и цветных металлов и сплавов, порошковой металлургии и композиционных материалов, физики металлов и металловедения, экономики и управления на предприятиях.

Сборник реферируется в РЖ Металлургия.

Электронная версия сборника представлена на сайте <http://www.sibsiu.ru> в разделе «Научные издания»

Ил. 89, табл. 61, библиогр. назв. 276.

Редакционная коллегия: Аренс В.Ж., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН, вице-президент РАЕН, г. Москва; Райков Ю.Н., д.т.н., д.ч. РАЕН, председатель горно-металлургической секции РАЕН, ОАО «Институт Цветметобработка», г. Москва; Протопопов Е.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (главный редактор), СибГИУ, г. Новокузнецк; Темлянецв М.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (зам. главного редактора), СибГИУ, г. Новокузнецк; Галевский Г.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (зам. главного редактора), СибГИУ, г. Новокузнецк; Буторина И.В., д.т.н., проф., СПбГПУ, г. Санкт-Петербург; Волокитин Г.Г., д.т.н., проф., д.ч. МАНЭБ, ТГАСУ, г. Томск; Медведев А.С., д.т.н., проф., д.ч. МАН ВШ, НИТУ «МИСиС», г. Москва; Максимов А.А., д.т.н., проф., г. Новокузнецк; Немчинова Н.В., д.т.н., проф., НИ ИрГТУ, г. Иркутск; Руднева В.В., д.т.н., проф. (отв. секретарь), СибГИУ, г. Новокузнецк; Спирин Н.А., д.т.н., проф., д.ч. АИН, УрФУ, г. Екатеринбург; Черепанов А.Н., д.ф.-м.н., проф., член РНК ТММ, ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск; Юрьев А.Б., д.т.н., проф., СибГИУ, г. Новокузнецк.

УДК 669.1(06)+669.2/.8.(06)+621.762(06)+669.017(06)

ББК 34.3я4

© Сибирский государственный индустриальный университет, 2020

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ И РУКОВОДИТЕЛЯХ АВТОРСКИХ КОЛЛЕКТИВОВ

Бабенко А.А.	д-р техн. наук, проф., Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург
Галевский Г.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Козырев Н.А.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Немчинова Н.В.	д-р техн. наук, проф., ИрНИТУ, г. Иркутск
Нохрина О.И.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Оршанская Е.Г.	д-р пед. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Рожихина И.Д.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Руднева В.В.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Темлянцев М.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	8
<i>М.В. Темлянцев, Г.В. Галевский, В.В. Руднева</i>	
Современная металлургия: технологии, доминирующие тенденции, прогнозы	9
<i>Г.В. Галевский, О.А. Полях, В.В. Руднева, А.Е. Аникин</i>	
Молибден в современной металлургии: состояние производства и металлопродукция	20
<i>Г.В. Галевский, О.А. Полях, В.В. Руднева, А.Е. Аникин</i>	
Молибден в современной металлургии: минерально-сырьевая база и производство молибденовых концентратов.....	32
<i>И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, К.С. Ёлкин, М.А. Голодова</i>	
Современное состояние мирового и отечественного производства ферросплавов	47
<i>А.Е. Аникин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева</i>	
Металлизация оксиджелезосодержащих отходов с использованием различных углеродистых восстановителей.....	63
<i>И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, И.Е. Ходосов, К.С. Ёлкин</i>	
Изучение состава и характеристик шлаков рафинирования кремния	77
<i>К.С. Ёлкин, И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, А.В. Сивцов, И.М. Кашилев, А.И. Карлина, Д.К. Ёлкин</i>	
Анализ показателей производства кремния и ферросилиция с учетом генетических особенностей кварцитов	85
<i>А.А. Александров, В.Я. Дашевский</i>	
Термодинамический анализ растворения кислорода в никель-кобальтовых расплавах	95
<i>Д.А. Есенгалиев, А.З. Исагулов, С.О. Байсанов, А.С. Байсанов, О.В. Заякин</i>	
Термодинамика углеродо- и металлотермического восстановления марганца	102
<i>А.А. Бабенко, Р.Р. Шартдинов, А.Г. Уполовникова, А.Н. Сметанников, В.С. Гуляков</i>	
Исследование свойств высокоосновных борсодержащих шлаков	108
<i>К.С. Ёлкин, И.М. Кашилев, А.И. Карлина</i>	
Рафинирование кремния и кремнистых ферросплавов от примесей....	113
<i>А.З. Исагулов, Д.Р. Аубакиров</i>	
Причины образования и предупреждение литейных дефектов в мелющих шарах	120

<i>Д.А. Лубяной, Р.О. Мамедов, С.В. Князев</i>	
Ресурсо- и энергосбережение в технологии получения стальных отливок с термовременной обработкой.....	126
<i>Т.В. Ковалева, Е.Н. Еремин</i>	
Повышение эксплуатационных характеристик оболочковой формы..	133
<i>А.В. Кожевников, А.С. Смирнов, Ю.В. Платонов</i>	
Исследование возникновения вибраций при холодной прокатке полосы.....	138
<i>Е.А. Пинаев, М.В. Темлянец, Е.Н. Темлянцева, Н.И. Кувшинникова</i>	
исследование химического и фазового состава продуктов коррозии чугуновых секций газосборного колокола алюминиевых электролизеров ЭкоСодерберг	144
<i>Н.В. Немчинова, А.А. Яковлева, А.А. Тютрин, О.П. Гудкова</i>	
Опробование песков прибайкалья в качестве барьерных материалов для алюминиевого электролизера	152
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	158
<i>Г.В. Галевский, В.В. Руднева, А.Е. Аникин, Т.И. Алексеева</i>	
Исследование механизма образования карбида циркония в условиях плазменного потока азота	159
<i>Д.К. Ёлкин, К.С. Ёлкин, А.В. Сивцов</i>	
Научные и технологические основы получения «активного» карбида кремния	171
ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ	175
<i>А.М. Анасов</i>	
Явление формирования металлической связи между атомами соприкасающихся свободных поверхностей трещиноподобных дефектов при воздействии излучения оптического квантового генератора	176
<i>А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев, Н.Р. Эсанов</i>	
Анодное поведение алюминиевого-железового сплава АЖ 2,18 с иттрием, гадолинием и эрбием, в среде электролита 0,3 %-ного NaCl.....	180
<i>Р.А. Шевченко, Н.А. Козырев, К.А. Бутакова, А.Н. Гостевская, А.А. Усольцев</i>	
Изучение микроструктуры сварных соединений рельсов из стали марки Э76ХФ	187
<i>Р.А. Шевченко, Н.А. Козырев, А.Н. Гостевская, К.А. Бутакова, А.А. Усольцев</i>	
Влияние режимов контактной стыковой сварки на неметаллические включения в металле рельсовой стали Э76ХФ.....	195

ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ... 201

Л.Н. Шевелев

Повышение энергоэффективности и экологической безопасности
доменного и сталеплавильного производств 202

С.Г. Галевский

Субъектно-ориентированный подход в оценке доходности
металлургических компаний..... 208

С.Г. Галевский

Оценка эффективности металлургических инвестиционных проектов на
основе корректного учета рисков 216

Е.Л. Медиокритский

Утилизация твердых бытовых отходов в польше: подходы и опыт
решения вопросов..... 226

ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ 234

М.В. Темлянец, Г.В. Галевский

Подготовка кадров для современной металлургии: задачи. Инновации.
Перспективы. (итоги тематической деловой встречи) 235

Е.Г. Оршанская

Применение дистанционных технологий в процессе изучения
иностранных языков в вузе 239

Р.И. Ким, Я.Ю. Хомичев, О.А. Угольников

Оценка физической подготовленности обучающихся как показатель
эффективности физического воспитания в вузе. 245

О.А. Угольникова, Р.И. Ким, Е.Е. Григораиш

Сопоставительные нормативы для оценки физической и функциональной
подготовленности женщин-борцов 249

ОТКЛИКИ, РЕЦЕНЗИИ И БИОГРАФИИ 255

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Д.Н. Воробьева

Синтез алмазов: развитие теории и технологические прогнозы
профессора О.И. Лейпунского (к 110-летию со дня рождения и 80-летию его
великого открытия) 256

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Д.Н. Воробьева

Профессор Т. Холл – ученый, технолог, конструктор (к 100-летию со дня
рождения)..... 263

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ..... 270

А.Е. Аникин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк, Россия

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

При исследовании металлизации в качестве оксид-железосодержащих материалов использовались прокатная окалина и шламы газоочистки кислородно-конвертерного цеха № 1 АО «ЕВРАЗ ЗСМК», в качестве углеродистых восстановителей – полукокс из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна (температура полукоксования 750 °С), коксовая мелочь ПАО «Кокс» и пыль установки сухого тушения АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Установлена возможность достижения при металлизации брикетированной шихты окалина – буроугольный полукокс при температуре 1173 К и длительности 40 мин степени металлизации (97,0 – 98,0) % при содержании общего железа (92,0 – 93,0) %, металлического железа (89,8 – 90,6) %, FeO (2,8 – 3,2) %, серы (0,06 – 0,08) %, P (0,016 – 0,018) %, углерода (1,7 – 1,9) %, CaO (1,0 – 1,2) %, MgO (0,25 – 0,35) %.

During research, rolled scale and gas cleaning slimes of oxygen-converter shop No. 1 of JSC "EVRAZ ZSMK" were used as oxide-iron-containing materials, as carbon reducing agents - semi-coks from brown coals of Berezovsky deposit of Kansk-Achinsky basin (temperature of semi-coking 750 °C), coke fines of PJSC "Cox" and dust of dry extinguishing plant of JSC "EVRAZ ZSMK". The possibility of achievement at bonding of briquetted charge scale – brown-coal semi-coke at temperature 1173 K and duration of 40 min of metallization degree (97.0 - 98.0) % with total iron (92.0 - 93.0) %, metallic iron (89.8 - 90.6)%, FeO (2.8 - 3.2) %, sulphur (0.06 - 0.08)%, P (0.016, -, 0.018) %, carbon (1.7 - 1.9)%, CaO (1.0 - 1.2)%, MgO (0.25 - 0.35)% during metallization is established.

Введение

Все процессы металлизации (прямого восстановления железа) основаны на следующем принципе [1]. Исходное оксиджелезосодержащее сырье восстанавливают до состояния твердого губчатого железа, называемого также железом прямого восстановления (DRI – Direct Reduced Iron), или до горячебрикетированного железа (HBI – Hot Briquetted Iron) со степенью металлиза-

ции 85-95 %. При меньшей степени металлизации полученный продукт называется предварительно восстановленным (частично металлизированным).

Процессы восстановления в зависимости от вида используемого восстановительного агента подразделяются на газо- и твердофазные. В промышленных масштабах газофазные процессы проводят в шахтных печах, ретортах и в псевдоожиженном (кипящем) слое. Твердофазное восстановление проводится во вращающихся обжиговых печах, печах с вращающимся подом или многоподовых.

По мнению авторов [2], к важнейшим характеристикам металлизированных продуктов относятся степень металлизации – 90 – 94 %, содержание серы, фосфора, пустой породы (SiO_2) – не более 0,010, 0,015, 5 %, содержание углерода и азота – 1 – 2 и 0,02 – 0,14 %, насыпная масса – не менее 1,8 т/м³.

Металлизация мелкозернистых и порошкообразных оксиджелезосодержащих отходов является важным направлением в металлургии. По данным Всемирной ассоциации производителей стали (World Steel Association) производство железа прямого восстановления за последние 10 лет выросло в мире на 18 %, в России – на 66 %, что говорит о чрезвычайно динамическом развитии данного направления. Особенно актуальной металлизация является для мини-заводов в связи с отсутствием в их составе агломерационного производства, позволяющего металлургическим предприятиям полного цикла перерабатывать прокатную окалину, шламы доменного и сталеплавильного производств и другие оксиджелезосодержащие отходы. Актуальность проблемы обусловлена значительным количеством мини-заводов в мире – порядка одной тысячи, и, соответственно, значительным объемом образования оксиджелезосодержащих отходов.

Вопросы исследования и технологического опробования различных вариантов металлизации железосодержащего сырья и отходов посвящено большое количество работ, отражающих современную научно-экспериментальную практику и достижения. Исследованные технологические варианты весьма разнообразны и отличаются по железосодержащему сырью (железная руда, концентрат, шламы, прокатная окалина, пыли и др.), углеродистым восстановителям (угли разных технологических марок, полукокс, отходы коксования, окускования), способам компактирования мелкозернистых и порошковых железо-углеродных композиций (окатывание, брикетирование), используемому для металлизации, оборудованию, технологическому назначению продуктов металлизации (гранулированное железо, металлизированные рудоугольные окатыши для выплавки электростали и синтетического чугуна, рудофлюсовые окатыши и др.) [3 – 13].

Цель исследования

Целью настоящей работы является научное обоснование и экспериментальное исследование процессов металлизации оксида железа (III) и оксиджелезосодержащих отходов металлургического производства (прокатная окалина, шламы газоочистки) с использованием различных углеродистых восста-

новителей (коксовая мелочь, пыль сухого тушения кокса, буроугольный полукокс): термодинамическое моделирование процессов, определение температурно-временных условий эффективной металлизации, физико-химическая аттестация продуктов металлизации.

Общая характеристика материалов и методика экспериментальных исследований

При проведении исследований в качестве оксиджелезосодержащих материалов использовались оксид железа Fe_2O_3 марки «Х.Ч.», прокатная окалина АО «ЕВРАЗ ЗСМК», шламы газоочистки кислородно-конвертерного цеха № 1 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (шламы ККЦ), в качестве углеродистых восстановителей использовались полукокс из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БПК), коксовая мелочь ПАО «Кокс» (КМ), пыль установок сухого тушения кокса АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (КП). Результаты физико-химической аттестации этих материалов, проведенной авторами ранее, подробно описаны в работах [5, 14]. Констатируется, что содержание общего железа в окалине составляет 73,3 %, в шламе – 41,2 %. При этом содержание FeO и Fe_2O_3 составляет в окалине 75,5 % и 20,9 %, в шламе 4,7 % и 53,7 %. Установлено, что в окалине на порядок ниже содержание серы и фосфора – 0,036 % и 0,019 % соответственно против 0,21 % и 0,15 % в шламе. Шлам содержит также 20,6 % CaO , 4,3 % общего углерода. Гранулометрические составы окалины и шлама существенно отличаются: содержание классов крупности +1,0 мм и -0,016 мм составляет в окалине 63,3 % и 0 %, в шламе – 14,8 % и 44,5 %. Истинная плотность окалины составляет 4,6 – 4,9 г/см³, шлама – 3,5 – 5,0 г/см³. Отмечается, что содержание углерода и выход летучих веществ на сухую беззольную массу составляет, %: БПК – 94,05 и 9,5; КМ – 97,50 и 2,1; КП – 97,47 и 1,6. Зольность на сухую массу БПК составляет 9,2 %, что ниже, чем у КМ и КП (12,1 и 14,1 %). Содержание серы на сухую массу в БПК составляет 0,2 %, что ниже, чем у КМ и КП (0,56 и 0,41 %). Содержание фосфора на сухую массу в БПК составляет 0,007 %, КМ – 0,050 и КП – 0,053 %. Реакционная способность БПК по CO_2 при 1000 °С составляет 3,72 см³/(г·с), что выше, чем у КМ и КП (1,08 и 0,33 см³/(г·с)). Собственное удельное электросопротивление БПК составляет 25,0, КМ 0,0196 и КП 0,0136 Ом·см.

Гранулометрический состав характеризуется следующим распределением по классам: БПК 3,0 – 1,0 мм 37,9 %, 1,0 – 0,5 мм 16,5 %, < 0,5 мм 45,1 %; КМ > 3 мм 47,0 %; 3,0 – 1,0 мм 20,8 %, 1,0 – 0,5 мм 17,4 %, < 0,5 мм 14,8 %; КП 3,0 – 1,0 мм 8,4 %, 1,0 – 0,5 мм 20,0 %, < 0,5 мм 71,3 %.

Для брикетирования все исходные материалы измельчались в виброистирателе до класса < 0,5 мм. Смеси для брикетирования составлялись с учетом стехиометрического соотношения оксида железа к углероду при расходе водорастворимого связующего – мелассы, равного 10 % от массы смеси. Подготовленные порошковые композиции перемешивались в двухшнековом смесителе. Брикетирование смесей осуществлялось в необогреваемых цилиндри-

ческих стальных матрицах диаметром 20 мм на гидравлическом прессе с усилием до 200 тс. Давление прессования составляло 30 МПа. Сушка отпрессованных брикетов во избежание их растрескивания осуществлялась в течение одного часа с подъемом температуры от 100 °С (в начале) до 130 °С (в конце). Прочность на сбрасывание брикетов составила 98 – 99 % и сохранялась при выдержке в песке при 900 °С в течение 30 мин.

Экспериментальные исследования проводились в два этапа.

На первом этапе исследовалась металлизация брикетов из оксида железа Fe_2O_3 марки «Х.Ч.» и углеродистого восстановителя (БПК, КП). Массовое соотношение между Fe_2O_3 и С соответствовало стехиометрическому, т.е. 83,6 % Fe_2O_3 и 18,4 % С. Металлизация осуществлялась путем термической обработки брикетов при различных температурах в токе аргона в лабораторной трубчатой электропечи мощностью 1,8 кВт и диапазоном автоматического регулирования температуры от 400 до 1250 °С.

Расход аргона составлял 1,7 см³/ч. Брикеты помещались в металлическую лодочку с засыпкой из корундовой крошки для предотвращения приваривания полученных продуктов. Затем лодочка с брикетами устанавливалась в корундовую трубу диаметром 0,032 м и длиной 0,36 м, расположенную в предварительно нагретой до заданной температуры печи. Труба после этого закрывалась с обеих сторон резиновыми пробками с металлическими трубками для подвода аргона и отвода газообразных продуктов металлизации и аргона. После окончания заданного времени металлизации печь отключалась. Продукты металлизации эвакуировались из печи и помещались в корундовый стакан, который плотно закрывался резиновой пробкой и помещался в холодную воду для быстрого охлаждения. Это позволяло предотвращать вторичное окисление кислородом воздуха полученного металлизированного продукта.

На втором этапе исследовалась металлизация брикетов из прокатной окалины и шламов ККЦ, содержащих БПК, КМ, КП. Брикеты разгружались в графитовый контейнер, подвергались термической обработке в камерной электропечи сопротивления СНО-3.6.2.5/1.5 с дисилицидмолибденовыми нагревателями в атмосфере воздуха, после чего охлаждались в токе азота.

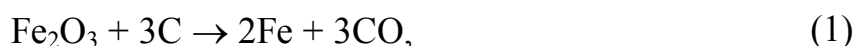
На обоих этапах исследования степень металлизации рассчитывалась по результатам определения содержания общего ($\text{Fe}_{\text{общ.}}$) и металлического железа ($\text{Fe}_{\text{мет.}}$), выполненного в соответствии с ГОСТ 23.581.18-81 (изм. 1987 г.) и ГОСТ 23.581.11-79 (изм. 1986 г.). Методы определения в продуктах металлизации FeO, S, P, C, CaO, MgO описаны в работе [14].

Термодинамический анализ процессов восстановления железа в системе Fe – O – C – H

Термодинамический анализ проведен с целью прогнозирования условий восстановления железа (соотношения компонентов и температуры) и определения равновесной степени восстановления. В связи с использованием в качестве железосодержащего сырья окалины и обезвоженных шламов, содержащих 73,3 % и 41,2 % $\text{Fe}_{\text{общ.}}$ соответственно, и буроугольного полукокса

с содержанием летучих 8,5 – 10,0 %, объектом анализа явилась система Fe – O – C – H. В последнее время отмечается повышенный интерес к исследованию этой системы в связи с технологическим опробованием в восстановительных процессах альтернативных коксу углеродистых материалов [15, 16]. Сопоставительный анализ восстановительной способности монооксида углерода и водорода к оксидам железа, выполненный авторами работ [17], показал, что восстановление с участием этих газов происходит и при так называемых низких (обычно < 1083 K) и высоких (обычно > 1083 K) температурах. При этом восстановительная способность водорода выше во всем исследуемом интервале температур. Так, при 773 K монооксид углерода может восстановить оксиды железа только до Fe₃O₄, в то время как водород восстанавливает все оксиды до железа. Авторы работы [18], исследовавшие параметры окислительно-восстановительных процессов в системе Fe – O – C – H, отмечают, что степень металлизации 90 % достигается при температурах 1100 и 1170 K при содержании водорода в газовой фазе 40 и 10 % соответственно.

Расчеты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA» «константным» методом, имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. При расчетах рассматривалась область температур 800-1500 K при давлении в системе 0,1 МПа. Исходными данными служили константы равновесия реакций образования соединений из элементов. При проведении расчетов учитывалась возможность образования в газовой фазе O, O₂, H, H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₂, в конденсированной – Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, Fe, C. Выбранные соотношения исходных компонентов определялись стехиометрией реакции



составом шихтовых материалов и составили Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4 : 3,2 (1) и 2 : 3 : 2,7 : 3,6 (2). Результаты расчетов равновесных составов представлены на рисунках 1 – 3.

Анализ результатов позволяет сделать следующие технологически значимые выводы:

Равновесная степень восстановления железа из его оксида Fe₂O₃ выше 0,9 достигается при температуре 1200 K и составляет 0,925, а максимальная – 0,967 при 1300-1500 K (рисунки 1, 2).

В восстановлении железа принимает участие монооксид углерода и водород: так, при температуре 1200 K конденсированной фазе состава, %: Fe – 89,6; FeO – 9,3; C – 1,1 соответствует газовая фаза, содержащая, % об.: CO – 46,0; H₂ – 32,8; H₂O – 11,3; CO₂ – 9,9.

В связи с участием водорода в восстановлении в конденсированных продуктах присутствует свободный углерод, количество которого составляет 2,4 и 3,8 % при соотношении Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4 : 3,2 (1) и 2 : 3 : 2,7 : 3,6 (2) (рисунок 3), что предполагает использование в реальных технологических процессах шихты с некоторым недостатком (~ 10 %) полукокса.

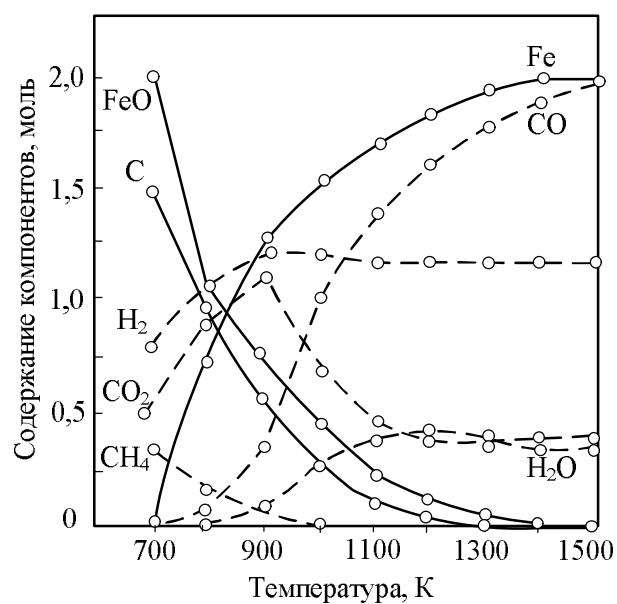


Рисунок 1 – Зависимость равновесных составов системы Fe – O – C – H от температуры при соотношении Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4 : 3,2 и давлении P = 0,1 МПа (— конденсированные, --- газообразные продукты)

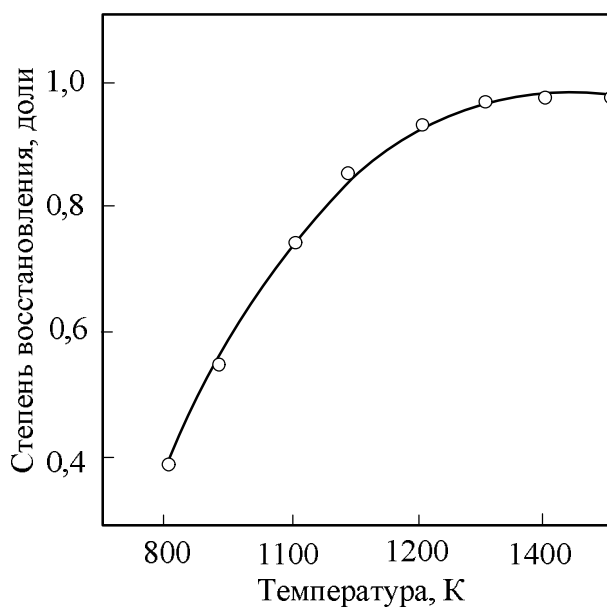


Рисунок 2 – Зависимость равновесной степени восстановления от температуры при соотношении Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4 : 3,2 и давлении P = 0,1 МПа

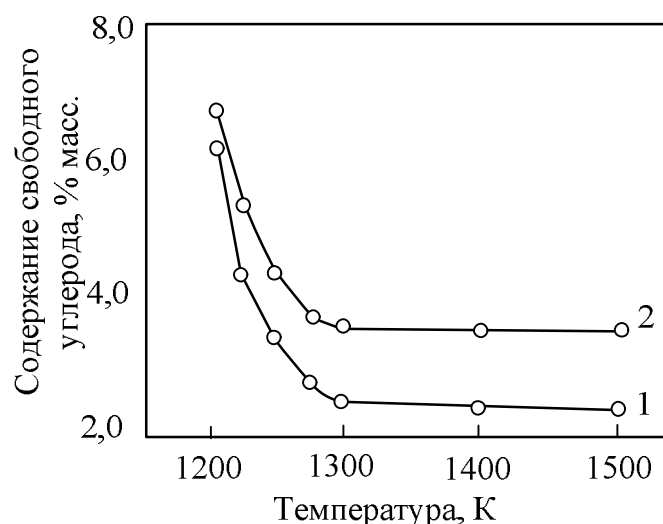


Рисунок 3 – Зависимость равновесного содержания в продуктах восстановления свободного углерода от температуры при соотношении $\text{Fe} : \text{O} : \text{C} : \text{H} = 2 : 3 : 2,4 : 3,2$ (1) и $2 : 3 : 2,7 : 3,6$ (2)

Исследование процесса металлизации и обсуждение результатов

Исследование процесса металлизации Fe_2O_3 проводилось методом планируемого эксперимента, позволяющим найти зависимость степени металлизации полученного продукта от определяющих факторов в виде интерполяционных уравнений [20]. В качестве модели выбран неполный квадратный полином вида

$$\tilde{y} = b_0 + \sum_{i=1}^n (b_i \cdot x_i) + \sum_{i < j}^n (b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j), \quad (2)$$

где $\tilde{y}$ – параметр оптимизации; b_0 , b_i , b_{ij} – коэффициенты; x_i – переменные факторы; $x_i \cdot x_j$ – двойные взаимодействия факторов.

Для математического описания процесса использовалась полуреплика полного факторного эксперимента 2^{4-1} с генерирующим соотношением $x_4 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$. Разрешающая способность плана равна 4, т.е. план оценивает все главные эффекты факторов и все двойные взаимодействия. Факторы, влияние которых учитывалось, и интервалы их варьирования приведены в таблице 1. В качестве функции отклика (y) была выбрана степень металлизации η (%).

В первой серии опытов степень металлизации варьировалась в пределах (3,05 – 100,0 %), во второй – (1,1 – 96,7) %. Максимальная степень металлизации достигается при применении восстановителя с реакционной способностью по CO_2 $3,72 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$ и выходом летучих веществ 9,5 % при проведении термической обработки брикетов при температуре 900 °С в течение 50 минут.

Обработка результатов проводилась по схеме с равномерным дублированием опытов. По критерию Кохрена (G) во всех экспериментах проверялась однородность дисперсий, далее рассчитывались оценки дисперсий выходного параметра ($S^2_{\{y\}}$) и коэффициентов уравнений регрессии ($S^2_{\{b\}}$), определялись

Таблица 1 – Переменные факторы, выбранные для исследования процесса металлизации

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования
	–1 (нижний)	0	+1 (верхний)	
Первая серия				
x ₁ – выход летучих веществ из восстано- вителя, V ^{daf} , %	0,6	5,05	9,5	4,45
x ₂ – температура, t, °С	600	750	900	150
x ₃ – длительность металлизации, τ, мин.	25	37,5	50	12,5
x ₄ – давление прессования при брикетировании, Р, МПа	10	25	40	15
Вторая серия				
x ₁ – реакционная способность восстановителя по СО ₂ , К, см ³ /(г·с)	0,33	2,025	3,72	1,695
x ₂ – температура, t, °С	700	800	900	100
x ₃ – длительность металлизации, τ, мин.	15	27,5	40	12,5
x ₄ – давление прессования при брикетировании, Р, МПа	10	25	40	15

коэффициенты уравнений регрессии (b_0 , b_i , b_{ij}) и с помощью критерия Стьюдента (t) оценивалась их значимость. Проверка адекватности полученных моделей проводилась с использованием критерия Фишера (F). Результаты расчетов приведены в таблице 2. Во всех случаях с 95 %-ной степенью вероятности установлена адекватность полученных интерполяционных полиномов ($F_{\text{табл.}} > F_{\text{эксп.}}$) описываемым процессам металлизации. Это свидетельствует об учете всех основных влияющих на процесс факторов.

Зависимость степени металлизации от условий ее проведения описывается уравнениями (3, 4).

$$y_1 = 48,81 + 1,42 x_1 + 43,1 x_2 + 4,0 x_3 - 0,47 x_1 x_3 - 3,2 x_2 x_3; \quad (3)$$

$$y_2 = 42,53 + 14,09 x_1 + 27,26 x_2 + 8,01 x_3 - 1,59 x_1 x_3 - 8,04 x_2 x_3. \quad (4)$$

После перевода моделей от безразмерных координат к натуральным переменным получены следующие зависимости:

$$\eta_1 = -183,40 + 0,62 V^{\text{daf}} + 0,37 T + 1,86 \tau - 0,008 V^{\text{daf}} \cdot \tau - 0,002 T \cdot \tau; \quad (5)$$

$$\eta_2 = -430,28 + 10,52 K + 0,55 T + 8,80 \tau - 0,08 K \cdot \tau - 0,01 T \cdot \tau. \quad (6)$$

На рисунках 4, 5 приведены графические зависимости степени металлизации от реакционной способности восстановителя и температуры при длительности металлизации 50 мин. (рисунок 4) и от реакционной способности восстановителя и длительности металлизации при температуре 900 °C (рисунок 5).

Таблица 2 – Коэффициенты уравнений регрессий, описывающих процесс металлизации

Параметр отклика	Значимые коэффициенты полиномов									
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}
$y_1 [\eta]$	48,81	1,42	43,10	4,00	–	–	–0,47	–	–3,20	–
$y_2 [\eta]$	42,53	14,09	27,26	8,01	–	–	–1,59	–	–8,04	–

Продолжение таблицы 2

Параметр отклика	Значимые коэффициенты полиномов								
	b ₃₄	G _{табл.}	G _{эксп.}	S ² _{y}	S ² _{b}	±b	S ² _{ад}	F _{табл.}	F _{эксп.}
y ₁ [η]	—	0,6798	0,1515	0,05	0,0063	0,219	0,0041	4,50	0,082
y ₂ [η]	—	0,6798	0,1411	0,23	0,0290	0,472	0,0041	4,50	0,082

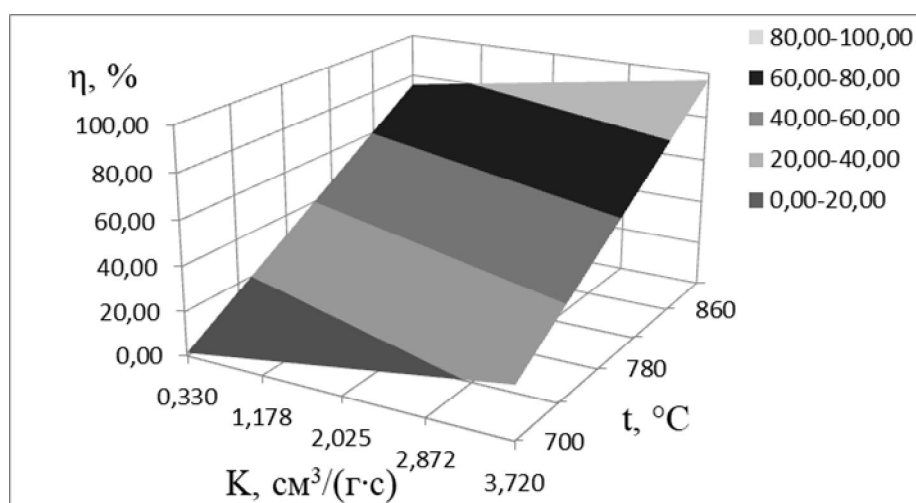


Рисунок 4 – Графическое представление зависимости $[\eta_2] = f(K, t)$ при $\tau = 50$ мин

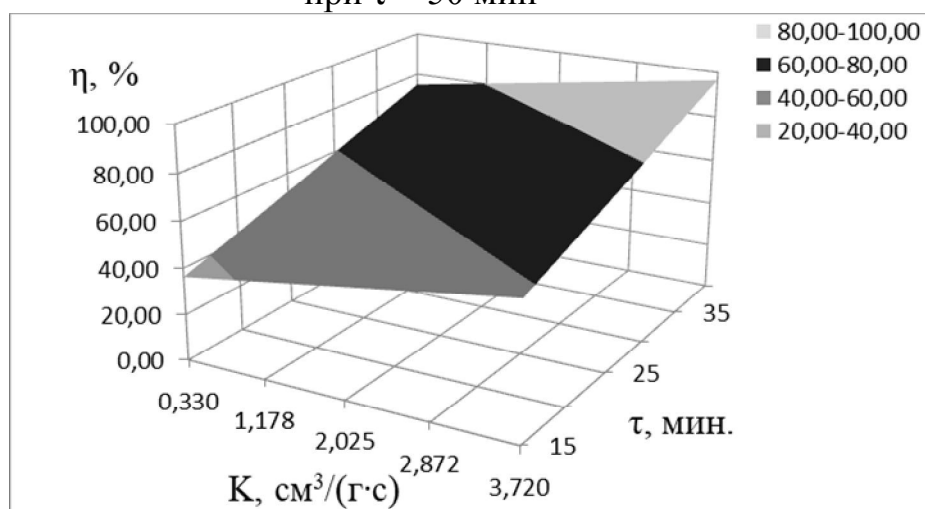


Рисунок 5 – Графическое представление зависимости $[\eta_2] = f(K, \tau)$ при $t = 900$ °C

Степень металлизации в первой серии является функцией трех факторов (x_1 – выхода летучих веществ из восстановителя, x_2 – температуры, x_3 – длительности металлизации). Первым по значению фактором является температура. Так, при одинаковой длительности металлизации повышение температуры с 600 до 900 °С приводит к увеличению η с 5,6 % до 98,1 %. Вторым по значению фактором является длительность металлизации (при его изменении от 25 до 50 мин.). Третьим по значению фактором является выход летучих веществ из восстановителя (при его изменении от 0,6 до 9,5 %). Степень металлизации во второй серии является функцией трех факторов (x_1 – реакционной способности восстановителя, x_2 – температуры, x_3 – длительности металлизации). Первым по значению фактором является температура. Так, при одинаковой длительности металлизации повышение температуры с 700 до 900 °С приводит к увеличению η с 1,1 до 96,7 %. Вторым по значению фактором является реакционная способность восстановителя. При восстановлении оксида железа (III) углеродистым восстановителем с реакционной способностью 3,72 см³/(г·с) при температуре 900 °С и длительности металлизации 40 мин. η = 96,9 %, тогда как при использовании углеродистого восстановителя с реакционной способностью 0,33 см³/(г·с) при тех же условиях – 47,8 %. Третьим по значению фактором является длительность металлизации (при его изменении от 15 до 40 мин.).

Таким образом, для получения металлизированных продуктов требуемого качества процесс металлизации следует осуществлять при температуре 900 °С (фактор x_2), длительности металлизации 40 мин. (фактор x_3) и реакционной способности углеродистого восстановителя по СО₂ 3,72 см³/(г·с) (фактор x_1).

Оптимальные значения технологических факторов и основные характеристики полученных при этом металлизированных продуктов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Оптимальные значения технологических факторов процесса металлизации и основные характеристики металлизированных продуктов

Параметры процесса металлизации и характеристики металлизированного продукта	Значение
Температура металлизации, t , °С	900
Длительность металлизации, τ , мин.	40
Реакционная способность восстановителя по СО ₂ , K , см ³ /(г·с)	3,72
Давление прессования при брикетировании, P , МПа	40
Степень металлизации продукта, η , %	96,7
Крупность металлизированных брикетов, мм	20
Содержание в металлизированном продукте, %: Fe _{общ.} ; Fe _{мет.} ; FeO S, P, C CaO, MgO	86,1; 83,4; 3,5 0,04; 0,001; 3,0 0,9; 0,1

Металлизация брикетированных композиций окалины + БПК, КМ, КП и шлам + БПК, КМ, КП проводилась при температуре 900 °С в течение 40 мин. Основные качественные характеристики полученных металлизированных продуктов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Качество металлизированных продуктов при использовании различных углеродистых восстановителей и техногенного оксид-железосодержащего сырья

Состав брикетированных композиций	η , %	Содержание в металлизированном продукте, %							
		Fe _{общ}	Fe _{мет}	FeO	S	P	C	CaO	MgO
Окалина + БПК	97,5	92,5	90,2	3,0	0,07	0,017	1,8	1,1	0,3
Окалина + КМ	70,7	87,5	61,9	33,0	0,14	0,025	3,8	0,3	0,3
Окалина + КП	71,1	88,0	62,6	32,8	0,11	0,026	3,6	0,4	0,3
Шлам + БПК	97,5	73,1	71,3	2,3	0,21	0,121	1,8	17,4	0,4
Шлам + КМ	68,9	70,2	48,4	28,1	0,28	0,130	3,8	16,6	0,3
Шлам + КП	69,2	69,7	48,2	27,7	0,25	0,131	3,6	16,7	0,3

Анализируя полученные результаты, представленные в таблице 4, можно сделать вывод, что содержание Fe_{мет} в продукте максимально (от 71,3 до 90,2 %) при использовании в качестве углеродистого восстановителя БПК. Максимальное содержание Fe_{мет} в продукте (90,2 %) достигается при металлизации окалины с использованием в качестве восстановителя БПК. При металлизации окалины с использованием в качестве восстановителя КМ содержание Fe_{мет} в продукте составило 61,9 %, с использованием КП – 62,6 %.

Полученные результаты указывают на явное технологическое преимущество БПК перед другими углеродистыми восстановителями. Брикетированные композиции, содержащие окалину, могут быть использованы для получения губчатого железа. Брикетированные композиции, включающие шлам, могут быть использованы только для частичной металлизации, независимо от вида применяемого углеродистого восстановителя.

Таким образом, БПК является наиболее предпочтительным углеродистым восстановителем для реализации процесса металлизации. Полученные результаты подтверждают возможность получения как губчатого железа для сталеплавильного производства, так и частично металлизированных материалов для доменных печей методом твердофазного восстановления железа из оксиджелезосодержащих материалов и отходов с исходным содержанием общего железа от 41,2 до 73,3 %.

Заключение

Проведено термодинамическое моделирование процессов металлизации исследуемого сырья.

В системе Fe – O – C – H равновесная степень восстановления железа из его оксида Fe₂O₃ при температуре 1200 К составляет 0,925, при 1300-1500 К достигает максимального значения – 0,967. Восстановление железа термодинамически возможно монооксидом углерода и водородом. При температуре 1200 К конденсированные и газообразные продукты восстановления имеют следующие составы: Fe – 89,6, FeO – 9,3, C – 1,1 %, CO – 46,0, H₂ – 32,8, H₂O – 11,3, CO₂ – 9,9 % об. В связи с участием водорода в восстановлении в конденсированных продуктах присутствует свободный углерод в количестве 2,4 и 3,8 % при соотношении Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4/2,7 : 3,2/3,6, что свидетельствует о целесообразности использования для металлизации шихт с недостатком (~ 10 %) полукокса.

Экспериментально исследованы процессы металлизации шихт составов оксидсодержащие компоненты (оксид железа Fe₂O₃, окалина, шлам) – (буроугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль).

Проведена при температуре 1173 К и длительности 40 мин металлизация и выполнен сопоставительный анализ ее показателей для брикетированных шихт шести видов: окалина – буроугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль, шлам – буроугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль. Определены степень металлизации и содержание металлического железа, составляющие при использовании буроугольного полукокса 97,5 и 90,2 % для окалины, 97,5 и 71,3 % для шлама, коксовой мелочи 70,7 и 61,9 % для окалины, 68,9 и 48,4 % для шлама, коксовой пыли 72,1 и 62,6 % для окалины, 69,2 и 48,2 % для шлама. Получены математические модели, описывающие зависимость степени металлизации от температуры, ее длительности, реакционной способности восстановителя и содержания в нем летучих веществ. Установлены оптимальные температурно-временные условия металлизации брикетированной шихты окалина – буроугольный полукокс с реакционной способностью 3,72 см³/(г·с): температура 1173 К при длительности 40 мин.

Установлены физико-химические преимущества буроугольного полукокса по сравнению с традиционными углеродистыми восстановителями.

Проведена физико-химическая аттестация продуктов металлизации, включающая исследование их фазового, химического, гранулометрического составов и морфологии.

Продукты металлизации брикетированной шихты окалина – буроугольный полукокс по степени металлизации, содержанию серы, фосфора, углерода, пустой породы соответствуют требованиям, предъявляемым к металлизированным продуктам для производства электростали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Люнген Х. Б., Петерс М., Шмеле П. Производство чугуна // Черные металлы. 2010. № 9. С. 52–66.
2. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Metallurgy of iron : учеб. для вузов. М. : Metallurgy, 2007. – 320 с.
3. Kirschen M., Badr K., Pfeifer H. Influence of direct reduced iron on the energy balance of the electric arc furnace in steel industry // Energy. 2011. Vol. 36. № 10. P. 6146 – 6155.
4. Nagano K.I. The current status and future of iron ore and coal resources for Japanese Steel Mills // Tetsu-to-Hagane (Journal of the Iron and Steel Institute of Japan). 2004. Vol. 90. № 2. P. 51 – 60.
5. Dinelt V.M., Strakhov V.M., Livenets V.I. , Nikishanin M.S., Anikin A.E., Surovtseva I.V. Production of Unroasted Briquets Based on Small Lignite Semi-coke Particles from Kansk-Achinsk Coal // Coke and chemistry. 2008. № 9. P. 370–375.
6. Dinelt V.M., Anikin A.E., Strakhov V.M. Reduction of Iron Ore by Means of Lignite Semicoke // Coke and chemistry. 2011. № 5. P. 165–169.
7. Polyakh O.A. , Rudneva V.V., Yakushevich N.F., Galevskii G.V., Anikin A.E. Silicon-Carbide Production from Steel-Plant Wastes // Steel in Translation. 2014. Vol. 44. № 8. P. 565–572.
8. Zhang Y.Y. Development prospect of rotary hearth furnace process in China // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 746. P. 533 – 538.
9. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Hodosov I.E. The use of coal in a solid phase reduction of iron oxide // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. 2015. № 91. P. 1 – 8.
10. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A., Khodosov I.E. Energy-efficient reduction of iron from its ores / Steel in Translation. 2016. Vol. 46. № 4. P. 237 – 244.
11. Wiesinger H. Status, realized improvements and future potentials of the Corex technology // Stahl und Eisen (Germany). 2002. Vol. 122. No 6. P. 23 – 28.
12. Tsymbal V.P., Mochalov S.P., Rybenko I.A. A new jet-emulsion metallurgical process // Steel in Translation. 2015. Vol. 45. № 8. P. 550 – 554.
13. Ровин С.П., Калиниченко А.С., Ровин Л.Е. Возвращение дисперсных металлоотходов в производство // Литье и металлургия. 2019. № 1. С. 45 – 48.
14. Аникин А.Е., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование физико-химических характеристик оксиджелезосодержащего техногенного сырья // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2018. № 9. С. 107 – 112.
15. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород. – СПб. : Наука, 2006. – 292 с.
16. Дигонский С.В. Газофазные процессы синтеза и спекания тугоплавких веществ (карбид кремния, пирографит, алмаз, кубический нитрид бора). – М. : ГЕОС, 2013. – 464 с.

17. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа в присутствии углерода // Вестник ЮУрГУ. Metallургия. 2012. № 15. С. 53 – 59.

18. Якушевич Н.Ф., Строкина И.В., Полях О.А. Термодинамические закономерности фазово-химического равновесия в системе $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ // Изв. вузов. Черная металлургия. 2012. № 4. С. 9–17.

19. Якушевич Н.Ф., Строкина И.В., Полях О.А. Определение параметров окислительно-восстановительных процессов в системе $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ // Изв. вузов. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 13–18.

20. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента : учеб. пособие. – Омск : Изд-во ОмГУ, 2005. – 184 с.