Министерство образования и науки Российской федерации
Федеральное государственное бюджетное автономное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский институт)
Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
_____ Г. Г. Михайлов
2017 г.

Исследование возможности снижения влажности мелкодисперсного железорудного концентрата

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ-22.03.01.2017.399.ПЗ ВКР

Руководитель проекта д.т.н., профессор
О.К. Токовой _____
2017 г.

Автор проекта
Студент группы П-436
С.Н. Веселков _____
2017 г.

Нормоконтролер к.т.н., профессор
Ю.С. Кузнецов _____
2017 г.

Челябинск 2017

АННОТАЦИЯ

Веселков С.Н.
Исследование возможности снижения влажности мелкодисперсного железорудного концентрата.
Челябинск: ЮУрГУ, П-436, 2017,
49 с., 4 табл., библиогр. список – 10

Изучена возможность осуществления процесса обезвоживания влажного мелкодисперсного железорудного концентрата путем смешивания его с порошком извести. Определено минимальное рациональное количество порошка извести для обезвоживания железорудного концентрата в зависимости от исходной влажности концентрата. Показана возможность обезвоживания влажной смеси мелкодисперсного железорудного концентрата и дробленого кокса путем смешивания с порошком извести до пределов, обеспечивающих безопасную переработку смеси методом жидкофазного восстановления железа в плавильном агрегате непрерывного действия. Размеры полученных кусочков обезвоженной смеси железорудного концентрата с порошком извести и обезвоженной смеси железорудного концентрата, дробленого кокса с порошком извести позволяют загружать такие смеси в плавильный агрегат непрерывного действия как шнековым питателем через загрузочное отверстие, так и инжекторами. Полученные в процессе исследования результаты, в условиях отсутствия газообразного топлива, позволяют рекомендовать применение обезвоживания влажных железорудного концентрата и угля путем смешивания их с необходимым порошком извести для промышленного использования при работе плавильного агрегата непрерывного действия на влажных железорудных концентратах и угле повышенной влажности.

ОГЛАВЛЕНИЕ ВВЕДЕНИЕ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

1. ПРОЦЕСС ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ.....7

1.1. Общая характеристика процесса.....7

1.2. Конструкция печи.....8

1.3. Технология плавки.....12

1.4. Шихтовые материалы.....17

1.5. Продукты плавки.....17

1.6 Механизм жидкофазного восстановления железа.....18

1.7. Поведение серы.....24

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ В МЕЛКОДИСПЕРСНОМ ЖЕЛЕЗНОМ КОНЦЕНТРАТЕ.....31

2.1. Цели исследования.....31

2.2. Методика исследования.....31

2.2.1. Порядок проведения работы.....32

2.2.2. Исследование использованной извести.....34

2.3. Результаты исследования.....38

2.3.1. Результаты экспериментов по обезвоживанию мелкодисперсного 38

влажного железорудного концентрата.....38

2.3.2. Результаты экспериментов по обезвоживанию влажной смеси мелкодисперсного рудного концентрата и дробленого кокса смешиванием с порошком извести.....46

2.4. Обсуждение результатов.....50

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....52

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....53

ВВЕДЕНИЕ

В связи с истощением запасов богатых кусковых руд черных и цветных металлов основная часть добываемых руд подвергается обогащению различными способами. При обогащении руд большинство способов предусматривает использование воды в технологическом процессе обогащения и тщательное измельчение обогащаемой руды. Поэтому полученные в результате обогащения рудные концентраты имеют повышенное содержание влаги (10-20%

и более) и мелкодисперсный гранулометрический состав. Такие концентраты подвергают обычно обезвоживанию и окускованию перед использованием [1].

Если достаточно дорогие операции окускования рудных концентратов хорошо отработаны, имеют высокую производительность и широко применяются в промышленности (агломерация, производство окатышей, брикетирование), то обезвоживание рудных концентратов или промышленных отходов (шламы, пыли) до допускаемой концентрации влаги осуществлять значительно сложнее. Для непрерывных процессов жидкофазного восстановления металлов требуется глубокое обезвоживание и окускование влажного железорудного концентрата. Шихта в этом случае загружается непосредственно в постоянно находящийся в плавильном агрегате жидкий шлакорудно металлический расплав и попадание в такой расплав шихты влажностью более 6 % может вызвать мощный выброс расплава из ванны и разрушение плавильного агрегата. Загрузка осушенной мелкодисперсной шихты (0,01-0,074 мм) в такие агрегаты приводит к интенсивному выделению до 5-6 % пыли [2, с 27 – 28].

В большинстве случаев сушку тонкоизмельченных металлосодержащих материалов производят горячим газом во вращающихся печах [3,4], роторных устройствах, в неподвижных цилиндрических кожухах[3,4], печах с дисковыми устройствами [5] и т.д.

Известны способы сушки влажных тонкоизмельченных материалов путем смешивания их с веществами, поглощающими влагу [6]. Когда влага перейдет из рудного концентрата или другого материала в вещество-поглотитель, сухой рудный концентрат отделяют от поглотителя, насыщенного влагой. Поглотитель направляют на сушку нагретыми газами и после удаления из него влаги снова используют для извлечения влаги из тонкоизмельченных концентратов.

Одним из недостатков известных способов является длительность сушки и затвердевания, исключающая возможность их использования в потоке непрерывного производства металла.

Известны также способы сушки тонкоизмельченного железорудного концентрата на основе веществ, которые удаляют влагу, а затем могут быть использованы в процессе производства металлов без отделения их от концентрата. Так, например, известен способ сушки тонкоизмельченного железорудного концентрата [7].

Этот способ сушки тонкоизмельченного железорудного концентрата включает смешивание увлажненного концентрата влажностью 8-12% с негашеной известью крупностью до 10 мм в барабанном или роторном смесителе. Негашеную известь подают в смеситель в количестве 40-70 кг/т увлажненного концентрата с осуществлением сушки полученной смеси в вагонах и последующем транспортировании на склад, где шихту выдерживают в штабеле в течение 2-х суток. Основность полученного аглоконцентрата составляет 1,11 ед. Размер частиц класса 0,1-0,074 мм в увлажненном концентрате составляет не менее 70%.

После этого шихту подвергают рыхлению в молотковой дробилке. Из специальных бункеров производят дозировку шихты и корректирующих добавок флюса и углеродоносителя, после чего полную шихту смешивают и готовят для спекания на агломашинах [8, с. 265].

Этот способ имеет следующие недостатки:

- большая длительность сушки полученной смеси извести и концентрата, содержащего частицы 0-0,074 мм в количестве не менее 70%, и последующего спекания шихты на агломашинах делает способ не производительным, не экономичным и не пригодным для непрерывной переработки концентратов методом жидкофазного восстановления;

- не указано количество извести, необходимое для сушки тонкоизмельченного концентрата с влажностью более 12%;
- высокая себестоимость готового продукта.

Поэтому способ реально не применялся и не применяется.

Изучение состояния вопроса сушки и окомкования влажных дисперсных рудных концентратов показало, что рациональных высокопроизводительных способов сушки и окомкования рудных концентратов в потоке непрерывных процессов переработки их в металл методом жидкофазного восстановления до настоящего времени не предложено.

В связи с этим предметом настоящей работы было исследование и разработка метода снижения влажности мелкодисперсного железорудного концентрата.

1. ПРОЦЕСС ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

1.1. Общая характеристика процесса

Процесс жидкофазного восстановления металлических руд широко применяется в цветной металлургии для восстановления никеливых и медных руд.

Первым в мире опробованным в промышленном масштабе одностадийный жидкофазный процесс, исключающий применение кокса для выплавки чугуна и позволяющий перерабатывать неподготовленную железосодержащею шихту является процесс Ромелт. Наименование Ромелт («Российская плавка») процесс получил в начале 1950-х годов при выходе на международный рынок, а до этого был известен под названием процесс жидкофазного восстановления (ПЖВ) или плавка железосодержащего сырья в жидкой ванне.

Это непрерывный процесс ведется в агрегате подового типа, где в качестве восстановителя и энергоносителя используется энергетический уголь в виде пыли [2, с. 30].

Это первый в мире бездоменный процесс получения чугуна, при котором исходным железорудным сырьем является железная руда, в том числе пылеобразная с широким диапазоном содержания железа. [2, с. 32].

Процесс Ромелт реализует стремление металлургов к созданию внедорожных процессов производства чугуна и прежде всего избавиться от дорогостоящего кокса. Кроме того, выбросы коксохимического производства и агломерация железный руд – это не только дополнительные затраты, но и экологически опасное производство. Это все наносит большой вред окружающей среде.

Процесс Ромелт был реализован в 1985 году в виде крупномасштабной опытно-промышленной установки на Новолипецком металлургическом комбинате (НЛМК). В 1997 году была сооружена пилотная установка в городе Таеджон (Республика Корея), а в 2008 году на заводе фирмы «AB Metals» (г. Балхаш, Казахстан) запущена в эксплуатацию установка Ромелт мощностью 32

тыс. тонны чугуна в год. Ведется строительство и монтаж в городе Мьянме установка Ромелт мощностью 205 тыс. тонн чугуна в год.

1.2. Конструкция печи

На рис.1 представлен план главного корпуса с печью Ромелт.

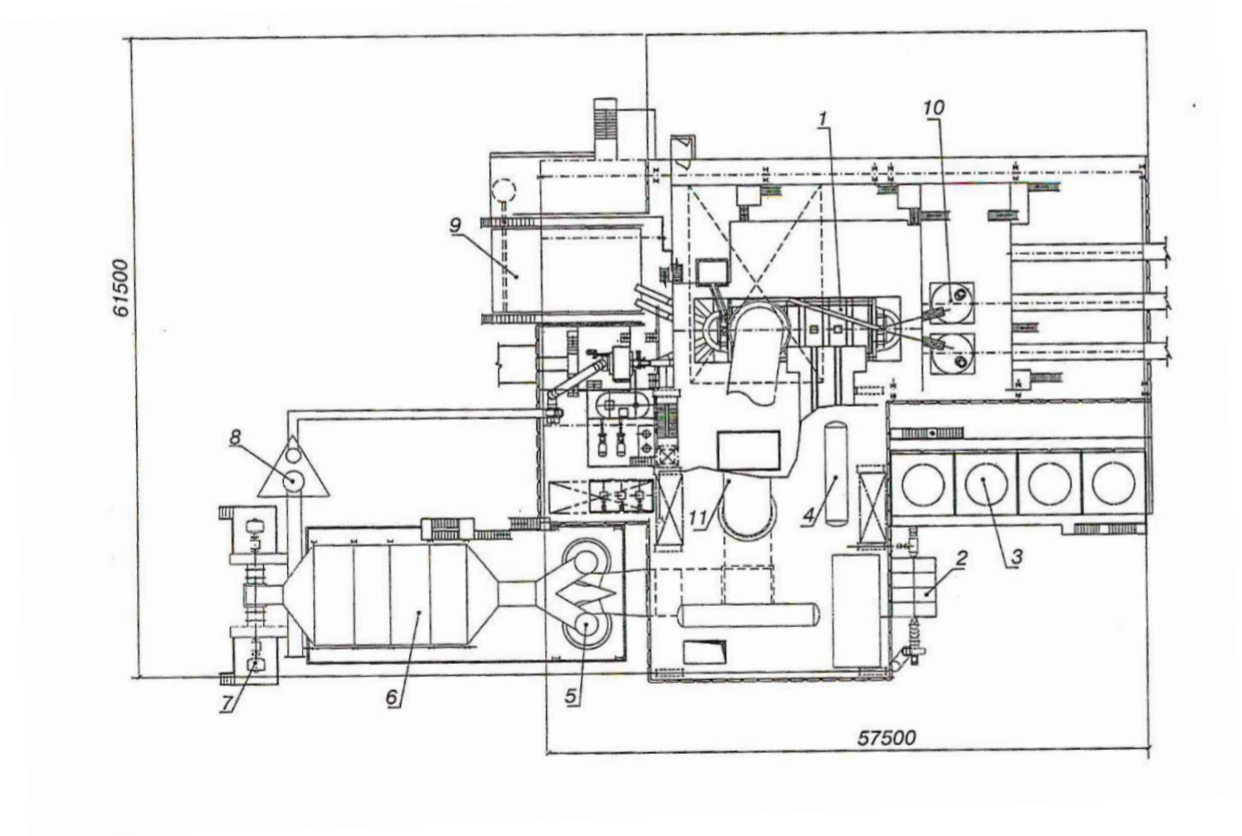


Рис. 1. План главного корпуса цеха Ромелт:

1 – печь Ромелт; 2 – система подачи воды на охлаждение печи; 3 – агрегаты воздушного охлаждения воды; 4 – бак-сепаратор испарительного охлаждения печи; 5 – циклон грубой очистки; 6 – фильтр тонкой очистки; 7 – дымосос; 8 – дымовая труба; 9 – аварийная емкость для шлака; 10 – ковши для металла на самоходной тележке; 11 – котел-утилизатор

На рис.2 показаны продольный и поперечный разрезы цеха.

Условно печь Ромелт можно разделить на 3 основные конструктивные части:

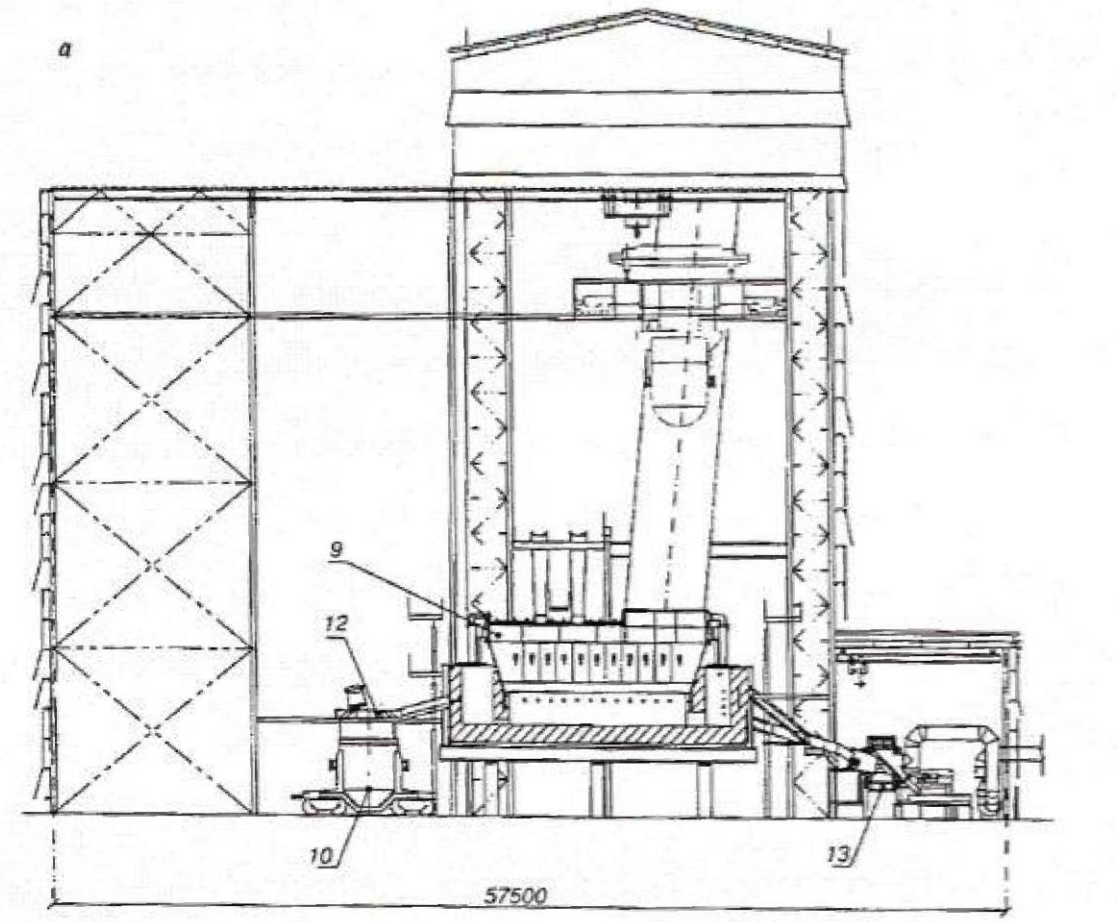
- рабочая камера печи; - сифонный отстойник шлака;

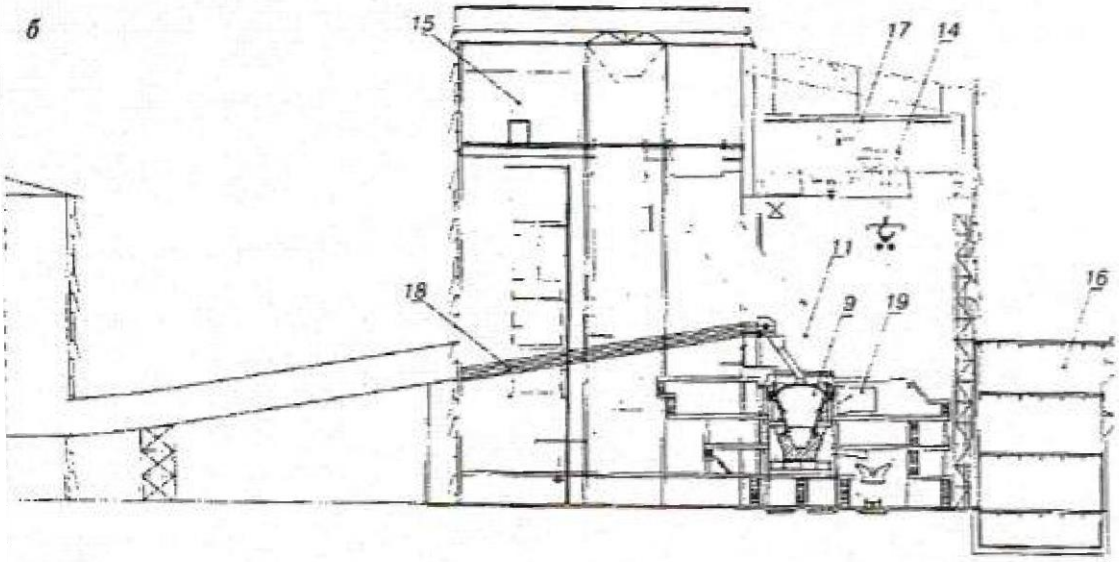
- сифонный отстойник чугуна.

Эти части печи объединены металлическим каркасом и имеет общую огнеупорную футеровку.

Продольный и поперечный разрезы печи представлены на рис.4.

Рис. 2. Продольный (а) и поперечный (б) разрезы цеха:





1 – 11 – то же, что на рис .1; 12 – установка высокотемпературного нагрева ковшей; 13 – установка грануляции шлака; 14 – кран мостовой грузоподъемностью 100/25 т.; 15 – бак-сепаратор котла; 16 – помещения управления; 17 – электрическая таль грузоподъемностью 5 т.; 18 – шихтоподача к печи; 19 – заливочный желоб

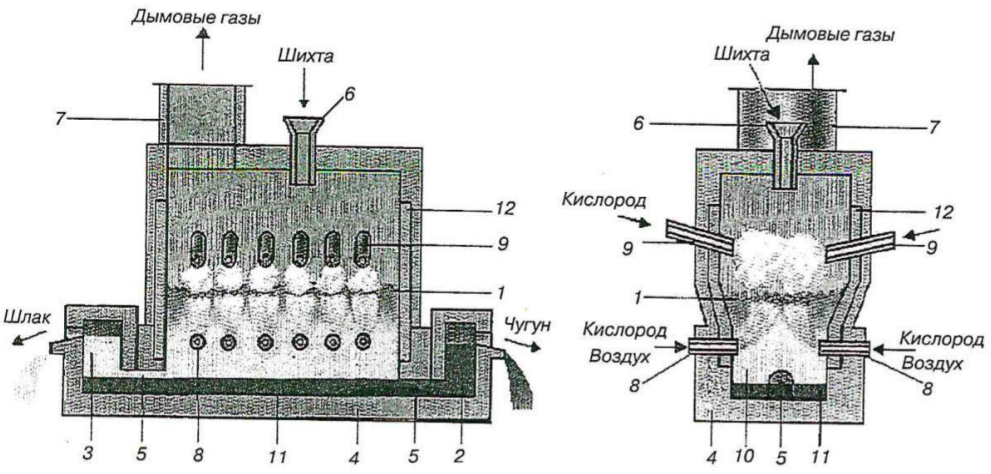


Рис. 3. Принципиальная схема печи Ромелт:

1 – барботажная зона шлака; 2 – металлический отстойник; 3 – шлаковый отстойник; 4 – футерованная подина; 5 – шлаковый и металлический перетоки; 6 – загрузочное отверстие; 7 – аптейк печи; 8 – нижние фурмы; 9 – верхние фурмы; 10 – зона спокойного шлака; 11 – зона металла; 12 – водоохлаждаемые панели

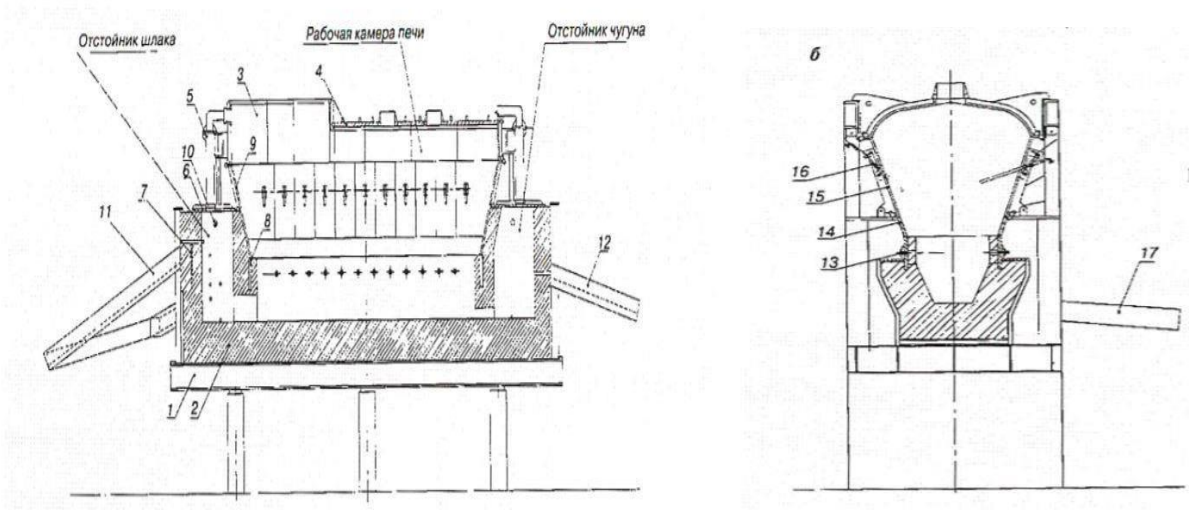


Рис. 4. Продольный (а) и поперечный (б) разрезы печи:

1 – металлический каркас; 2 – огнеупорная футеровка; 3 – аптейк; 4 – сводовые кессоны; 5 – дымоотводящий патрубок отстойника; 6 – крышка отстойника; 7 – закладные кессоны отстойника; 8 – торцевые кессоны реакционной зоны; 9 – торцевые кессоны зоны дожигания; 10 – горелка отстойника; 11 – желоб рабочего выпуска шлака; 12 – желоб рабочего выпуска чугуна; 13 – фурмы для продувки; 14– стеновые кессоны реакционной зоны; 15 – стеновые кессоны зоны дожигания; 16 – фурмы дожигания; 17 – желоб полного выпуска расплава

1.3. Технология плавки

Процесс жидкофазного восстановления Ромелт для получения чугуна – это непрерывный одностадийный способ получения чугуна из различного железосодержащего сырья и отходов с применением недефицитных и дешевых марок некоксующихся углей.

На рис. 5 представлена схема цеха. Железосодержащие материалы, уголь и флюс из соответствующих бункеров с помощью весовых дозаторов подаются на один конвейер. Жесткие требования к гранулометрическому составу шихтовых материалов отсутствуют. Загрузка в печь производится через отверстие в своде. Перед загрузкой не требуется предварительно смешивать шихтовые материалы. Смешивание обеспечивается непосредственно в шлаковой ванне за счет ее интенсивного барботажа. При загрузке шихты не требуется различных шлюзовых устройств, используемых в агрегатах, работающих под давлением.

В ванну расплавленного шлака через боковые фурмы, находящиеся под слоем шлака, надувается смесь кислород – воздух с содержанием кислорода 40 – 100%.

Железосодержащие материалы, попадая в слой барботируемого шлака, содержащего уголь, растворяются, оксиды железа из шлака восстанавливаются. Железо в результате восстановления науглероживается и в виде капелек металла под действием собственного веса осаждается на подине печи. Таким образом в печи образуется три слоя расплавов: металл на подине печи, слой спокойного шлака между металлом и нижними фурмами и слой барботируемого шлака. Масса металла в печи примерно 70 тонн, расплавленного шлака – 100 – 120 тонн. Для раздельного выпуска металла и шлака применяются сифонные отстойники, которые обеспечивают непрерывный выпуск продуктов плавки со скоростью, соответствующей производительности агрегата [2, с. 42].

Принципиальной особенностью процесса Ромелт является дожигание выделившихся из ванны CO и H_2 и летучих угля кислородом, который подается

через верхние фурмы. Дожигание газов до CO_2 и H_2O позволяет вернуть тепло в ванну, которое затрачивается на плавление и восстановление шихтовых материалов.

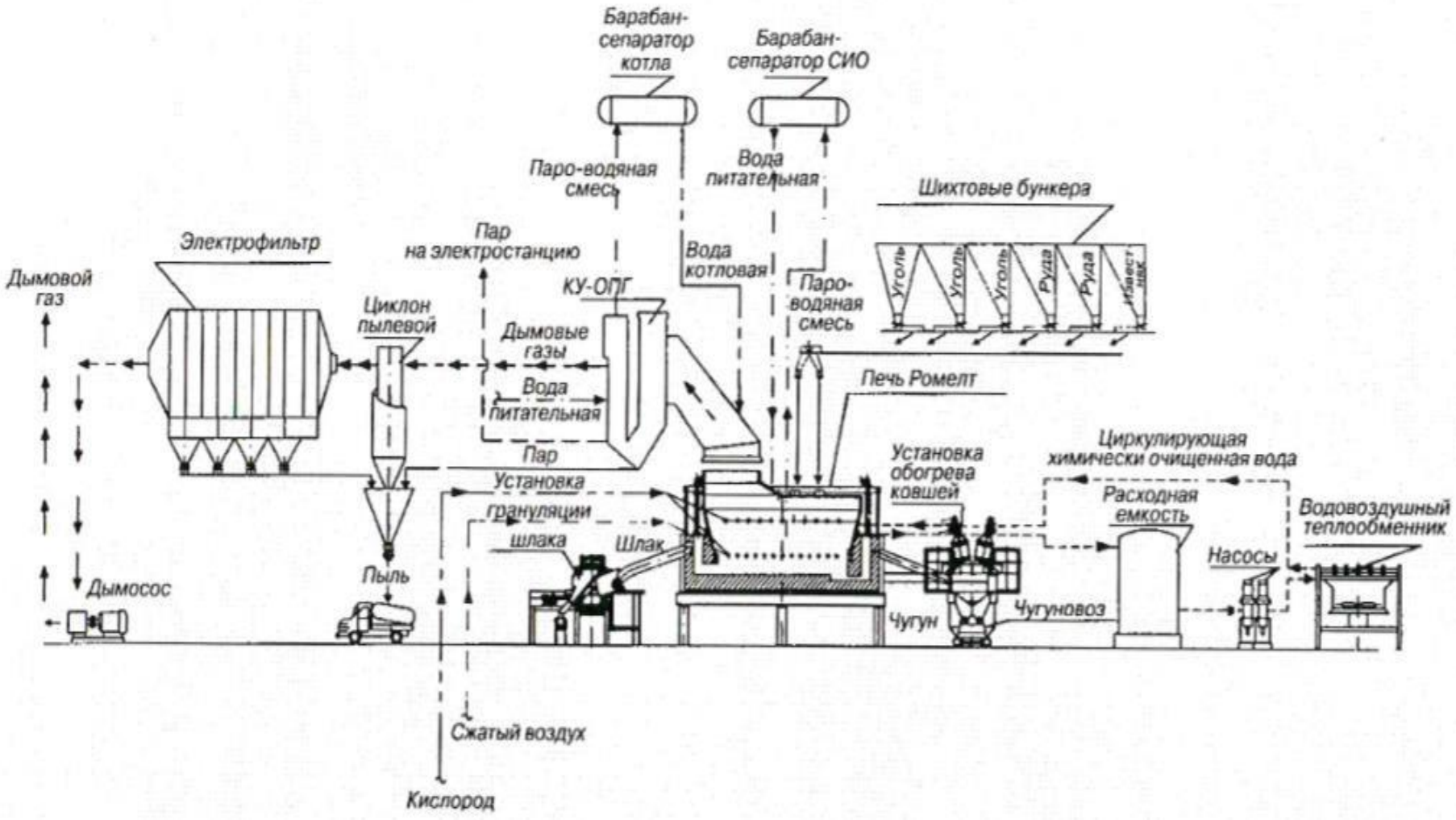

Барабан-сепаратор котла
Барабан-сепаратор СИО
Паро-водяная смесь
Вода питательная
Шихтовые бункера
Уголь
Уголь
Уголь
Руда
Руда
Известняк
Электрофильтр
Пар на электростанцию
Вода котловая
Паро-водяная смесь
Дымовой газ
КУ-ОПГ
Циклон пылевой
Дымовые газы
Вода питательная
Печь Ромелт
Пар
Установка обогрева ковшей
Циркулирующая химически очищенная вода
Установка грануляции шлака
Шлак
Расходная емкость
Водовоздушный теплообменник
Насосы
Пыль
Дымосос
Чугун
Чугуновоз
Сжатый воздух
Кислород

Рис. 5. Схема цеха Ромелт и направление технологических потоков

Подина и нижняя часть ванны печи, в которой постоянно находятся металл и спокойный шлак, футеруются огнеупорным кирпичом. В этой зоне футеровка находится в благоприятных условиях при постоянной температуре без окислительных воздействий атмосферы. В зоне барботируемого шлака стены печи выполнены из медных водоохлаждаемых панелей. Образование на них шлакового гарнисажа снижает тепловые потери и исключает их износ. Таким путем решается проблема разрушения футеровки в местах наиболее агрессивного воздействия газо-шлако-металлической эмульсии. В надшлаковом пространстве стены печи сделаны из стальных панелей с водяным или испарительным охлаждением.

Выделяющиеся из печи газы при температуре в пределах 1700 °С поступают через водоохлаждаемый газоотводящий патрубок в котел-утилизатор. Там они дожигаются за счет подаваемого воздуха и охлаждаются до 220 °С, после чего поступают в газоочистку и выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу. Для газоочистки могут использоваться системы мокрой или сухой (электростатическая, тканевые фильтры) газоочистки в зависимости от местных условий и требований. При этом обеспечивается соблюдение нормативов по выбросам пыли при практически полном отсутствии в дымовых газах СО. Вынос пыли из агрегата замеряемый до газоочистки в газоотводящем патрубке перед котлом, не превышает 3 % от массы загружаемых в него материалов.

Выбросы оксидов азота с отходящими газами процесса Ромелт ниже, чем для аглококсодоменной схемы производства чугуна, ввиду отсутствии в печных тазах свободного кислорода.

Особенностью процесса Ромелт является процесс десульфурации. Сера, содержащаяся в угле и шихтовых материалов, примерно на 90 % удаляется в газовую фазу. Поэтому в шлаках печи Ромелт содержится в 10 раз меньше серы, чем, например. в доменном шлаке. Это обеспечивает выполнение экологических требований при грануляции шлака [2, с. 46]

В газоотводящем тракте серосодержащий газ реагирует с гордыми частицами пыли компонентов шихты и частично удаляется на газоочистке. При повышенном содержании серы для соблюдения нормативов по выбросам SO_2 может быть предусмотрена установка сероочистки. Выбросы из печи Ромелт сосредоточены в одном месте в отличие от аглококсодоменного и некоторых других процессов. Это делает более простым решение экологических проблем.

1.4. Шихтовые материалы

Отличительной особенностью процесса Ромелт является возможность использования в нем шихтовых материалов различного качества: железных руд, концентратов обогащения железных руд, комплексных железосодержащих материалов, пылей, шламов и шлаков заводов черной и цветной металлургии. Крупность материалов должна быть менее 20 мм, влажность не выше 8—10 % в связи с необходимостью обеспечить беспрепятственное прохождение материала по конвейерам.

1.5. Продукты плавки

При плавке по технологии Ромелт образуются следующие продукты: чугун, шлак и пар. Чугун печи Ромелт может быть использован в сталеплавильном производстве для получения стали в различных агрегатах, может быть разлит на разливочных машинах и поставляться потребителю. По содержанию углерода он аналогичен доменному чугуну. Отличительной особенностью чугуна Ромелт являются низкие содержания в нем кремния и марганца на уровне, как правило не превышающем 0,15 %. Это связано с особенностями механизма восстановления железа и примесей в процессе Ромелт.

Шлаки, получаемые при работе печи Ромелт, отличаются от доменных шлаков более высоким содержанием оксидов железа и низким содержанием серы. Для изменения основности шлака применяются флюсы. Основность шлака выбирается для каждого конкретного вида перерабатываемого материала.

Температура металла в печи Ромелт составляет примерно 1400 – 1450 °С, шлака – 1440 – 1500 °С. Состав чугуна печи Ромелт, % (мае.): 4,4 – 4,6 С; 0,06 – 0,11 Si; 0,05 – 0,11 Mn; 0,05 – 0,12 P; 0,02 – 0,05 S. Состав шлака составляет, % (мас.): 35 – 38 SiO_2; 1 – 1,5 MnO; 0,05 – 0,1 S; 0,1 – 0,13 P_2O_5; 1,5 – 3,5 FeO; 35 – 38 CaO; 8 – 10 MgO; 9 – 11 $A1_2O_3$; 0,2 – 0,4 TiO_2; 0,4 – 0,8 Na_2O; 0,25 – 0,40 K_2O.

При переработке комплексных руд и шламов, отличающихся по-своему составу от характерных для черной металлургии материалов, состав шлака может изменяться в широких пределах. Изучены шлаки, содержащие (в различных комбинациях) не более, % (мас.): $A1_2O_3$ – 23; TiO_2 – 12; Na_2O – 3,5; MnO 24 – 26 и другие оксиды.

Температура отходящего из печи газа зависит от степени дожигания и составляет ~ 1400 – 1700 °С.

На установке Ромелт за счет утилизации тепла отходящего газа в котле утилизаторе-охладителе печных газов вырабатывается пар энергетических параметров.

1.6.Механизм жидкофазного восстановления железа

Восстановление железа в процессе Ромелт осуществляется в основном из шлакового расплава различными восстановителями: газом, твердым углеродом и углеродом, растворенным в каплях металла. То есть осуществляется так называемое жидкофазное восстановление. Источником всех типов восстановителей являются угольные частицы. Восстановление железа протекает в объеме ванны на межфазных границах восстановителей со шлаком.

Жидкофазное восстановление железа из шлака — это сложный многостадийный, гетерогенный физико-химический процесс, который описывается несколькими реакциями, каждая из которых, в свою очередь, может включать несколько стадий.

Восстановление железа из шлакового расплава может проходить за счет углерода угля

$$(FeO) + C = [Fe] + CO, \quad (1)$$

или углерода, растворенного в железе

$$(FeO) + [C] = [Fe] + CO. \quad (2)$$

Конечным продуктом является не чистое железо, а железоуглеродистые расплавы. Процесс (1) традиционно называют «прямым» или «первичным» восстановлением в отличие от «вторичного» восстановления (2), для которого необходим первичный чугун. Уравнения (1) и (2) не вскрывают механизмы восстановления, а только отражают соответствующие материальные балансы процессов. Они идут с выделением газа и приводят к формированию поверхности раздела газ – шлак и образованию пузырьков, в которых восстановители (твердый углерод и углерод чугуна) отделены от шлака (FeO) газовой фазой.

Суммарные уравнения (1) и (2) можно подразделить на две стадии. Первая – реакция газового восстановления оксидом углерода:

$$(FeO) + CO = [Fe] + CO_2. \quad (3)$$

Процесс протекает на межфазной поверхности газ – шлак. Его развитие требует второй стадии – рекомбинации CO_2. Она осуществляется за счет твердого (4) или растворенного в металле (5) углерода на поверхности углеграфитового материала (УГМ) или на межфазной поверхности газ – металл:

$$CO_2 + C = 2CO, \quad (4)$$

$$CO_2 + [C] = 2CO. \quad (5)$$

Комбинации реакции (3) с (4) и (5) дают уравнения (1) и (2) соответственно. Таким образом, первичное восстановление (1) не требует непосредственного контакта твердого углерода со шлаком. Сам термин «прямое» восстановление углеродом в металлургии чугуна лишь соответствует условиям, когда доминирующим продуктом совместного протекания реакций (3) и (4) является CO, т.е. когда результирующий процесс описывается уравнением (1).

По реакции, обратной (5), возможно науглероживание железа. Образующийся при этом CO_2 вновь требует рекомбинации по реакции (4). Суммарный процесс может быть записан в виде

$$C = [C], \quad (6)$$

что соответствует растворению углерода при непосредственном контакте металла с углем.

Все отмеченные реакции гетерогенные и включают адсорбционные стадии. Восстановление железа из ионного шлакового расплава является электрохимическим процессом. Например, реакция (3) является суммарной для двух реакций

Механизм восстановления железа представляет собой следующее:

$$CO + O^{2-} = CO_2 + 2e, \quad (7)$$

$$Fe^{2+} + 2e = Fe. \quad (8)$$

А. Образование молекул CO на межфазной поверхности графит – шлак.

Б. Зарождение маленького газового пузырька.

В. Рост пузырька за счет реакций (3) и (4) на границах газ – шлак и газ – углерод.

Г. Достижение критического размера пузырька, его отрыв и всплытие.

Шлак вновь контактирует с графитом и повторяются стадии А – Г. Для стабильного развития процесса необходим подвод реагирующих веществ, включая:

Д. Перенос FeO из объема шлака.

Е. Перенос CO и CO_2 между поверхностями раздела газа со шлаком и углеродом.

Скорость восстановления существенно зависит от основности шлака. Для шлаков состава CaO – SO_2 – 10 % $A1_2O_3$ с начальной концентрацией FeO 8 % увеличение основности (CaO/SiO_2) от 0,6 до 1,4 приводит к возрастанию константы скорости в три раза.

Современные представления о механизме восстановления железа из шлака растворенным в металле углеродом практически полностью совпадают со схемой восстановления твердым углеродом. Металл отделен от шлака газовой прослойкой. На межфазной поверхности газ – шлак происходит восстановление FeO по реакции (3), а рекомбинация CO_2 (5) — растворенным углеродом осуществляется на поверхности металлической фазы. Кроме того, помимо стадий переноса Д и Е необходим подвод углерода из объема металла к реакционной поверхности.

Капля металла в шлаке имеет сфероидальную форму. Она окружена газовым гало, которое позволяет ей находиться во взвешенном состоянии и совершать флотационные перемещения по всему объему шлака. Развитие реакции (2) приводит к росту и отрыву от поверхности металла газовых пузырей.

Для жидкофазного восстановления особый интерес представляет поведение капель металла в шлаке. Если в шлак с основностью CaO/SiO_2 = 1, содержащих 4 – 6 % $A1_2O_3$ и 2 – 15 % FeO и температурой 1400 °С сбросить каплю металла, которая имела температуру на 150 – 200 °С меньше, газовыделение начнется сразу после падения капли в шлак. На начальном этапе (10 – 20 с) процесс развивался медленно. Затем происходило бурное развитие реакции с максимальной скоростью, которую принимали за скорость процесса. На завершающем этапе процесс замедлялся, и капля опускалась на дно тигля.

Наибольшая скорость наблюдается в течение 2 – 3 мин, когда капля металла находится во взвешенном состоянии и газовая фаза полностью отделяет ее от шлака. Наличие инкубационного периода объясняется прогревом капли и формированием газового гало, а снижение скорости процесса на завершающем этапе – наличием критического уровня газовыделения для поддержания капли во взвешенном состоянии, а также снижением концентрации углерода и переходом металла в двухфазное состояние.

Для капель массой 5,1 г с 4,2 % С концентрация углерода снижалась до 3,4; 3,2; 2,6 и 2,1 % через 2 мин пребывания в шлаках с 5; 7,4; 10 и 15 % FeO соответственно. В двух последних шлаках через 4—5 мин концентрация углерода становилась меньше 1,9 %, т. е. металл переходил в двухфазное состояние.

Скорость процесса чрезвычайно чувствительна к содержанию серы в металле. При равных прочих условиях она снижается с увеличением концентрации серы. Это объясняется поверхностной активностью серы в расплавах железа. Сера блокирует межфазную поверхность газ – металл и препятствует адсорбции CO_2 для реакции (5).

Существует еще одна модель механизма жидкофазного восстановления для процесса Ромелт, которая включает в себя следующие стадии:

А. образование шлака и газовых пузырьков;

Б. адсорбция закиси железа на межфазной поверхности шлак—газ; В. химическая реакция восстановления закиси железа в адсорбционном слое;

Г. образование зародышей металлической фазы и их науглероживание;

Д. рост зародышей металлической фазы и образование первичных капель металла;

Е. регенерация газовой фазы и рост капель металла в активных пузырьках, содержащих частицы угля;

Ж. укрупнение капель металла и их взаимодействие со шлаком;

З. осаждение крупных капель в зону жидкого металла.

Жидкофазное восстановление, согласно этому механизму, происходит на межфазной поверхности газ – шлак в газовых пузырьках барботируемого шлака. Газовые пузырьки СО образуются при контакте коксового остатка угля (КОУ) с железистым шлаком. Устойчивый рост и образование крупных капель металла возможны только в активных пузырьках с частицами угля. Процессы на межфазной поверхности газ – металл и металл – шлак оказывают влияние на состав первичных капель металла и получаемого чугуна.

Содержание углеродных частиц (КОУ) и капель металла в поверхностном слое шлаковой ванны в несколько раз больше, чем в объеме печи Ромелт. Капли металла этого слоя близки к насыщенным расплавам Fe – C, и концентрация углерода в них не зависит от размера.

Концентрация углерода в каплях металла в объеме шлаковой ванны заметно ниже насыщенной, и тем меньше, чем меньше размер капель. Для капель <0,4 мм она близка к равновесной с аустенитом или даже соответствует двухфазной области диаграммы Fe – C.

Углеродные частицы и капли металла в шлаке всегда окружены или находятся в газовых пузырьках с максимальным диаметром примерно 10 мм.

Прямое восстановление железа локализуется на межфазной поверхности газ – шлак и осуществляется через газовую фазу углеродом КОУ (первичное восстановление) или растворенным в каплях металла (вторичное восстановление).

Первичная металлическая фаза в виде сфероидальных частиц размером от долей до нескольких микрон и капелек (10 – 100 мкм) формируется на поверхности шлака в активных пузырьках с частицами КОУ и/или каплями чугуна.

Капли металла размерами до 5 – 6 мм устойчивы на межфазной поверхности газ – шлак и склонны к флотации газовыми пузырьками.

Только крупные капли могут быстро, без заметных потерь углерода, пройти зону нижних фурм, и они формируют металлическую ванну печи. Капли меньших размеров участвуют во флотационных циклах жидкофазного восстановления железа. Формирование крупных капель в поверхностном, насыщенном КОУ слое шлака обеспечивает высокое содержание углерода в чугуне процесса Ромелт.

Большая роль флотационных процессов позволяет назвать представленный механизм «флотационным». Согласно ему, восстановление железа локализуется

на межфазной поверхности газ – шлак в активных пузырьках с частицами КОУ или каплями чугуна и приводит к образованию малоуглеродистых расплавов железа. Насыщение углеродом и укрупнение капель металла, т. е. формирование чугуна, происходит в поверхностном слое ванны.

Следует отметить одно важнейшее следствие флотационной модели. Жидкофазное восстановление железа и формирование чугуна в печи Ромелт преимущественно протекают в поверхностном слое шлаковой ванны, насыщенном частицами КОУ, т. е. печь работает главным образом своей «поверхностью», а не «объемом».

1.7. Поведение серы

Особенностью технологии процесса Ромелт является наличие двух принципиально различных процессов: окислительного и восстановительного, протекающих одновременно в сравнительно небольшом объеме ванны. Это процесс сжигания угля в барботируемой кислородсодержащим дутьем части шлаковой ванны и процесс восстановления железа углеродом угля, обеспечивающий получение металла. Преимущественно окислительные условия существуют в фурменных и нижних частях барботажных зон продувки, восстановительные — вне зон продувки. Параллельное протекание процессов восстановления и окисления и их сравнительно малое взаимное влияние позволяют рассматривать их в первом приближении как независимые и анализировать поведение серы в каждом из них отдельно.

В печь сера поступает из двух источников: сырья (железосодержащих материалов и флюсующих) и угля. В сырье сера содержится в виде сульфидов (пирита – FeS_2 и пирротина – FeS_{1+x}) и сульфатов ($CaSO_4$ и $BaSO_4$), а в угле – в виде

сульфидов (главным образом пирита) и органических соединений.

Приходящая с сырьем сера первоначально целиком переходит в шлак, откуда затем основная ее часть удаляется в газовую фазу при продувке шлака. Сера угля

распределяется между металлом, шлаком, коксовым остатком и газовой фазой, а в дальнейшем из коксового остатка и шлака также удаляется в газовую фазу.

Вся приходящая в агрегат сера распределяется между тремя фазами – газовой, шлаковой и металлической.

Переход серы в газовую фазу происходит в основном в окислительной зоне барботажных столбов, а также повсеместно в процессе пиролиза летучих загружаемого угля. Известно, что при коксовании в газовую фазу переходит от 15 до 40 % серы угля. В промышленных условиях от всего количества серы, содержащейся в шихте коксовой печи, переходит в кокс 64,3 %, 30,1 % в H_2S, 5,6 % в смолу и над смольную воду.

В условиях процесса Ромелт пиролиз летучих угля протекает при очень высоких скоростях нагрева, что может влиять как на степень удаления серы, так и на состав газообразных продуктов. Скорости нагрева в газовой фазе, так и на поверхности, и в объеме шлакового расплава достигают 500 °С/мин. Реальные скорости нагрева еще выше.

Переход части серы коксового остатка (сгорающего в фурменной зоне при наличии свободного кислорода) в газовую фазу в виде SO_2 с последующей частичной конверсией в COS и S_2 по реакциям типа

$$SO_2 + 2C = COS + CO, \qquad K_p = 6{,}74 \cdot 10^4 \text{ атм} \qquad (9)$$

и

$$SO_2 + 2C = 2CO + 0{,}5S_2, \qquad K_p = 7{,}5 \cdot 10^8 \text{ атм} \qquad (10)$$

в зоне конверсии CO_2 на угле могут обеспечивать два процесса: горение коксового остатка и выгорание из шлака части серы, перешедшей с золой коксового остатка в шлак в виде сульфида железа.

В шлак переходит также вся сера, содержащаяся в железосодержащей части сырья и флюсующих (за исключением серы, непосредственно содержащейся в металлическом железе, например в стальной стружке) также в виде сульфидов. Эта часть серы также может удаляться в окислительных зонах

барботажных столбов в виде SO_2 с последующей частичной конверсией в COS и S_2.

В процессе Ромелт только часть из удаляемой в газовую фазу серы находится в виде SO_2, который образуется в результате окисления серы из шлака кислородом дутья.

Некоторая часть серы может удаляться в газовую фазу в процессе восстановления в результате протекания реакций

$$2FeS_{ж} + C = 2[Fe] + CS_2, \qquad K_p = 2{,}8\cdot10^{-4}\ \text{атм} \qquad (11)$$

и

$$FeS_{ж} + CO = [Fe] + COS, \qquad K_p = 2{,}3\cdot10^{-4} \qquad (12)$$

В процессе Ромелт удаление серы из шлака описывается уравнением реакции первого порядка. Поскольку шлаковая ванна близка к состоянию открытого реактора полного смешения, стационарная концентрация серы в шлаке для необратимой реакции первого порядка определяется уравнением

$$-KC_S + \sum \alpha_i C_{0i} - \alpha_i C_S = 0. \qquad (13)$$

Тогда,

$$C_S = \sum C_{0i}\alpha_i/(K + \alpha_1), \qquad (14)$$

где $\alpha_i = m_i/M$, ч$^{-1}$; K — константа скорости, ч$^{-1}$; C_S — стационарная концентрация серы в шлаке, мас. доли; C_{0i} — концентрация серы в подаваемом компоненте шихты, мас. доли; $\alpha_1 = h/M$,ч$^{-1}$; h — скорость образования шлака, т/ч; m_i — скорость подачи компонента шихты, т/ч ; M — масса барботируемого слоя шлака, т. Формула (13) описывает скорость удаления серы в газовую фазу через шлаковую фазу за счет выжигания серы в околофурменных зонах.

Удаление серы из угля (помимо пиролиза) возможно по двум механизмам: в процессе горения коксового остатка и при переходе части серы угля в шлак с последующим удалением в газовую фазу. Для случая плавки на отсеве металлизованных окатышей приход серы с сырьем практически равен нулю, что позволяет определить долю серы угля, переходящей в шлак.

Доля серы, удаляемой в газовую фазу непосредственно из коксового остатка при сжигании составляет ~48 %, а доля серы, переходящей из коксового остатка в шлак ~52 %. Следовательно, соотношение выгоревшей из угля серы и перешедшей в шлак близко к 1:1, что соответствует двухстадийной схеме сжигания угля, реализуемой в процессе Ромелт, при которой на первой стадии идет окисление углерода до CO_2 по реакции $C + O_2 = CO_2$, а на второй – конверсия CO_2 по реакции $CO_2 + C = 2CO$. Прямое удаление серы в газовую фазу по реакциям $FeS + 1{,}5O_2 = (FeO) + SO_2$ или $3FeS + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2$ возможно лишь на первой стадии, и, следовательно, лишь половина серы коксового остатка, сгорающего у фурм, должна переходить непосредственно в газовую фазу.

Содержания серы в каплях образующегося металла соответствует количеству серы в израсходованном на их восстановление и науглероживание коксовом остатке. Значит, переход серы в металл происходит в процессе образования и роста капель. Такое поведение серы требует объяснения возможного механизма ее перехода. По крайней мере, одним из возможных может быть следующий. При восстановлении оксидов железа из шлака углем зародышами металлической капли могут являться микрокапли сульфида железа, возникающие при высокотемпературном коксовании в результате разложения зерен пирита.

В процессе восстановления происходит рост капель чугуна на зародышах из сульфида железа при одновременном поступлении серы из коксового остатка в металл и удалении серы из металла в шлак, что приводит к постепенному уменьшению концентрации серы в растущих каплях. Процесс прекращается после отрыва капли от частицы угля.

Содержание серы в мелких каплях соответствует теоретически определенному из предположения полного перехода серы из угольного остатка, израсходованного на восстановление и науглероживание железа. По мере роста капель в барботируемом шлаке (в результате их коалесценции) содержание серы в них снижается. Содержание серы в крупных каплях, из которых формируется

ванна на подине печи, примерно соответствует содержанию серы в выпускаемом металле.

Переход в шлак серы из капель восстановленного металла может происходить двумя путями: при контакте со шлаком растущей на угольной частице капли и при витании свободной капли в барботируемом шлаке.

При десульфурации чугуна, этому процессу способствует реакция восстановления оксида железа из шлака углеродом; при этом сера в виде FeS переходит в шлак, где в дальнейшем протекает обменная реакция

$$(FeS) + (CaO) = (CaS) + (FeO). \quad (15)$$

Образовавшийся оксид железа вновь восстанавливается, т. е. ионы железа в данном случае играют роль «лифта» для серы, в то время как ионы Ca^{2+} работают как «аккумулятор».

В случае восстановления из шлакового расплава процессы восстановления и десульфации будут идти параллельно, поскольку на поверхности капли могут одновременно протекать две катодные реакции $(Fe^{2+}) + 2e = [Fe]$ (реакция восстановления) и $[S] + 2e = (S^{2-})$ (реакция десульфурации).

Следовательно, в основе механизма удаления серы из капли металла на угольной частице лежит процесс перехода серы в шлак при восстановлении, описываемый реакцией

$$(FeO) + C + [S] = (FeS) + CO, \quad (16)$$

или в ионной форме

$$(O^{2-}) + C + [S] = (S^{2-}) + CO. \quad (17)$$

Изменение энергии Гиббса для этой реакции при T= 1750 К (средняя рабочая температура шлаковой ванны) $\Delta_r G° = -132700$ Дж, $K_p \sim 9 \cdot 10^3$, т. е. равновесие реакции сильно сдвинуто вправо. Удалению серы будет способствовать повышение концентрации оксида и понижение концентрации сульфида железа в шлаке. В стационарном состоянии концентрация оксида определяется производительностью и температурой.

Десульфурация первичных капель в процессе их роста на угольных частицах не может играть существенной роли в сравнении с десульфурацией витающих в шлаке свободных капель. Во-первых, возможны только случайные мгновенные контакты сидящей на угольной частице капли со шлаком (частицы угля преимущественно находятся в газовых пузырях или имеют на своей поверхности несколько пузырьков). Во-вторых, неизбежная коалесценция первичных капель на поверхности угольной частицы должна приводить к быстрому увеличению массы «результирующей» капли без десульфурации, соответствующей случаю, когда эта капля появилась бы в результате только восстановления. Очевидно, в условиях интенсивного перемешивания шлака такие «результирующие» капли с высоким содержанием серы будут срываться с поверхности угольной частицы в объем расплава. Дальнейшая десульфурация капель происходит при их витании в шлаке вплоть до достижения в результате коалесценции критического размера, при котором капли выпадают из зоны барботажа в слой спокойного шлака и опускаются в ванну металла. Динамика десульфурации по этому механизму расмотрена ниже.

Имеющиеся данные позволили разработать динамическую модель прогнозирования распределения серы в печи Ромелт в процессе реальной плавки.

При построении модели исходили из следующих основных положений.

При движении капель железа в шлаке сера переходит из металла в шлак

$$[S] = (S). \tag{18}$$

Удаление серы из шлака в газовую фазу осуществляется при его продувке кислородсодержащим газом

$$(S) = \{S\}. \tag{19}$$

Сера, выделяющаяся из угля с летучими, и сера удаляемая из шлака при продувке, распределяются между газовой фазой и пылью. Причем это распределение меняется при движении пылегазового потока по газоотводящему

тракту до газоочистки. Здесь эти вопросы не обсуждаются, и пылегазовый поток, выносимый излечи, рассматривается как совокупная фаза.

Считали, что сера, содержащаяся в ококсованном остатке, обеспечивает постоянное содержание серы в каплях свежевосстановленного железа, отвечающее условиям данной плавки (максимальное исходное содержание $[S_O]$).

Процесс десульфурации капель металла (18) включает в себя несколько последовательных стадий, каждая из которых может быть лимитирующей.

Учитывая высокую интенсивность массообменных процессов в барботируемом шлаке, можно считать, что диффузия серы в шлаке не лимитирует скорость процесса в целом. Диффузия серы в каплях также не может быть лимитирующей стадией процесса вследствие как достаточно высокого содержания серы в каплях, так и их относительно малого размера. Можно предположить, что процесс десульфурации протекает либо в смешанном, либо в кинетическом режиме.

Увеличение основности шлака не является достаточным условием для производства низкосернистого металла. Снижению содержания серы в металле способствует использование шихтовых материалов (особенно угля) с низким содержанием серы, повышение температуры процесса, увеличение интенсивности продувки шлакового расплава кислородсодержащим дутьем [9, с. 202]. Увеличение высоты шлаковой ванны также обеспечивает более полную десульфурацию капель металла. Содержание серы в производимом металле выше равновесного. Поэтому при использовании шихтовых материалов с высоким содержанием серы и, соответственно, при ее высоком содержании в металле можно проводить его десульфурацию в ковше собственным шлаком.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ В МЕЛКОДИСПЕРСНОМ ЖЕЛЕЗНОМ КОНЦЕНТРАТЕ

2.1. Цели исследования

1. Изучить в лабораторных условиях возможность снижения содержания гигроскопической влаги в мелкодисперсном железорудном концентрате путем смешивания его с порошком извести, опробовать возможность уменьшения содержания гигроскопической влаги в смеси мелкодисперсного концентрата и мелкодроблёного кокса путем добавки порошка извести, а также опробовать способ быстрого твердения смеси влажного рудного концентрата с порошком извести за счет обдувания смеси воздухом с повышенным содержанием углекислого газа CO_2;

2. На основании полученных результатов разработать и предложить рациональные технологические схемы непрерывной переработки влажных мелкодисперсных рудных концентратов методом жидкофазного восстановления в плавильном агрегате непрерывного действия с использованием в качестве восстановителя и топлива угля с повышенным содержанием влаги.

2.2. Методика исследования

Работа проводилась по заказу фирмы «Тата стил» (Индия). Предметом исследования был рассыпной титано-магнетитовый концентрат иранского месторождения.

При проведении исследования использовали: мелкодисперсный иранский титаномагнетитовый концентрат; сухой порошок химически чистого оксида кальция CaO; порошок дробленного каменноугольного кокса производства ЧМК; углекислый газ в баллоне; вода водопроводная.

Используемое оборудование: муфельная печь; весы лабораторные; мензурки лабораторные; эксикатор; подложки стальные; печь Таммана; тигли графитовые.

2.2.1. Порядок проведения работы

В муфельной печи при температуре 200°С высушивали 5 кг иранского магнетитового концентрата до предельно низкого содержания влаги в течение 24 часов. Фракция концентрата составляла 0,074 - 0,1 мм. Исходная влажность 8 – 12%. Сухой концентрат хранили в эксикаторе. Состав титаномагнетитового концентрата приведен в табл. 1.

Отбирали порции сухого титаномагнетитового концентрата массой 100 г и взвешивали их с точностью до 0,1 г на аналитических весах. Каждую порцию сухого концентрата смешивали с заданным количеством воды для получения нужного содержания свободной влаги и повторно взвешивали. Полученная влажность концентрата в различных порциях концентрата изменялась в пределах 9-20%. Влажный титаномагнетитовый концентрат смешивали с сухим порошком химически чистого оксида кальция CaO и тщательно перемешивали. Массовая доля добавляемой извести составляла 7,0; 9,0; 9,5; 10; 12% от количества титаномагнетитового концентрата. Основность шлаковой смеси составляло 1,11. Полученную смесь выдерживали на воздухе в течение 24 часов. Затем каждую порцию смеси взвешивали. Результаты заносили в таблицу. Количество удаленной влаги определяли из разности масс исходной и конечной смесей.

Порошок концентрата смешивали с порошком дроблёного кокса, добавляли воду, тщательно перемешивали с порошком извести и после выдержки в течение 24 часов на воздухе взвешивали.

Смесь влажного концентрата влажного кокса и извести после выдержки на воздухе в течение 24 часов проплавляли в графитовом тигле в печи Таммана. Продукты плавки выливали на металлическую плиту, охлаждали, разделяли и взвешивали. В зависимости от результата при необходимости провели дополнительные эксперименты. Данные проведенных экспериментов обрабатывали методом математической статистики.

После этого вырабатывали соответствующие предложения для промышленного использования выводов и предложений по результатам проведенного исследования.

Таблица 1

Химический состав титаномагнетитового концентрата

Соединение	Масс. %
Na_2O	1,22
MgO	4,22
Al_2O_3	8,70
SiO_2	32,0
P_2O_5	0,17
S	0,093
Cl	0,010
K_2O	1,20
CaO	2,86
TiO_2	6,40
V_2O_5	0,40
Cr_2O_3	0,084
MnO	0,44
Fe_2O_3	42,7
Co_3O_4	0,024
NiO	0,007
CuO	0,015
ZnO	0,011
Rb_2O_3	0,0042

SrO	0,034
ZrO_2	0,025

2.2.2. Исследование использованной извести

Как говорилось выше, в опыте использовался сухой порошок химически чистого оксида кальция CaO. Исследование извести проводилось методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе.

Метод дифференциального термического анализа позволяет измерять тепловые эффекты процессов, в том числе небольшие по величине. Это достигается применением, наряду с обычной термопарой, дифференциальной термопары. Спай обычной и один из спаев дифференциальной термопары помещают в эталон (инертное вещество). Второй спай дифференциальной термопары помещают в исследуемое вещество. С момента начала процесса или превращения равномерное повышение температуры исследуемого вещества при равномерном нагреве печи сменяется замедляющимся или ускоряющимся и фиксируется разность температур образца и эталона ΔT. Эта величина определяется соотношением скорости нагрева и теплового эффекта, точнее так называемого термического эффекта, т. е. интенсивности выделения или поглощения тепла при протекании процесса нагрева во времени. При непрерывной записи показаний термопар, т. е. снятии термограмм, получают кривую ΔT (показание дифференциальной термопары), называемую также кривой изменения энтальпии и обозначаемую ДТА, и показатель с термопары, измеряющей температуру эталона. Для количественных расчетов термического эффекта и энтальпии используется площадь между кривыми температур образца и эталона. Вместе с тем дополняющий данные дифференциального термического анализа метод позволяет определить изменение массы образца во времени и количественно связать получаемые данные со степенью превращения исследуемого вещества.

При автоматической регистрации массы получают кривую ΔG, называемую при использовании неизотермической методики термогравиметрической кривой (ТГ). По этой кривой можно количественно рассчитать степень исследуемого превращения во времени и определить температурный интервал его протекания [10, с. 301-303].

Известь массой 1 грамм помещалась в тигель дериватографа. Исследование длилось около 4 часов. За это время известь подвергалась двум нагревам.

Сначала известь нагревалась до 1000 ºС, печь отключалась, шло охлаждение до 100 ºС, печь снова включали, и шел второй нагрев извести. На рис. 6 показан результат данного исследования.

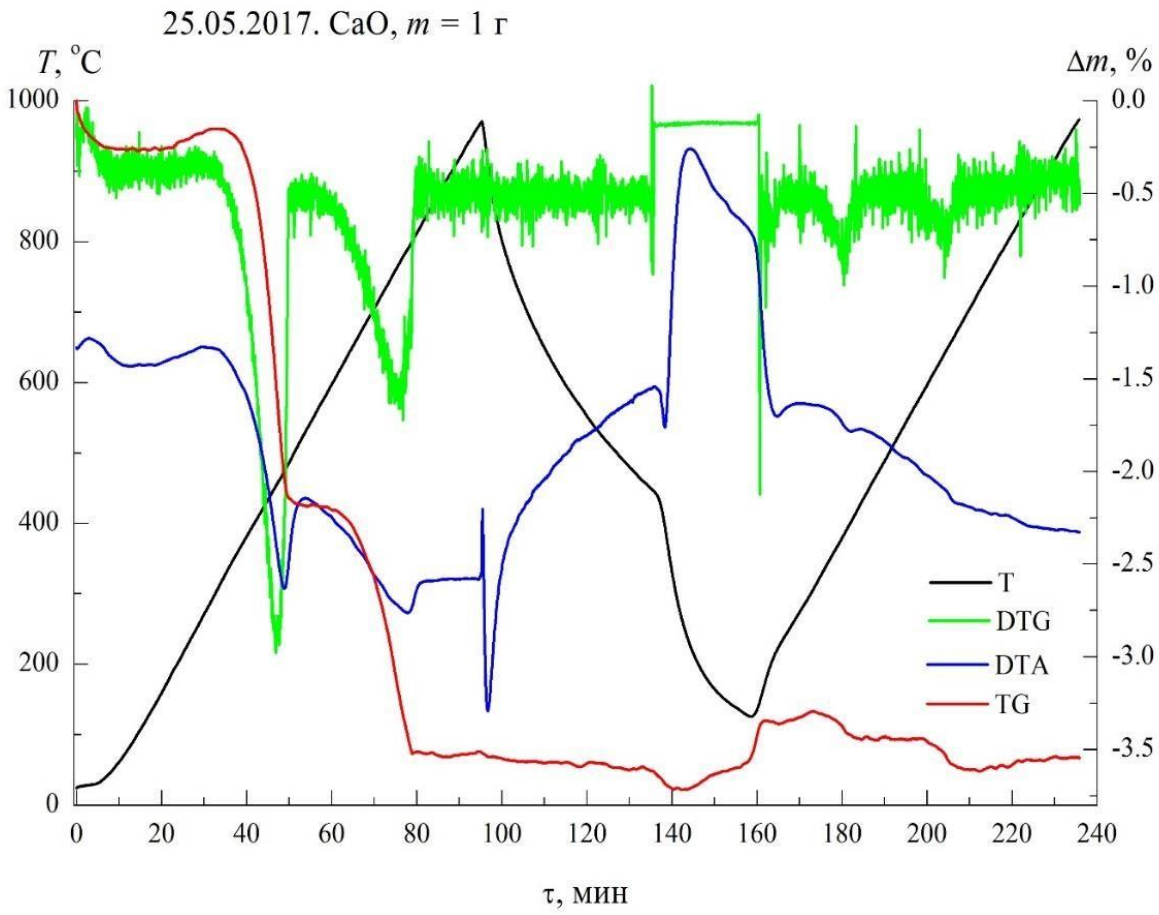


Рис. 6. Полная дериватограмма извести CaO

На рис.7 и 8 показан только первый нагрев извести. Из рис. 8 видно, что есть два пика на кривой DTG. Первый пик при 455 ºС характеризует распад $Ca(OH)_2$, второй при 765 ºС – распад $CaCO_3$.

На рис. 9 и 10 показан второй нагрев извести. Из рис. 10 видно, что на кривой DTG также присутствуют два пика, но уже распады $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ идут при меньших температурах – 380 ºС и 645 ºС, соответственно.

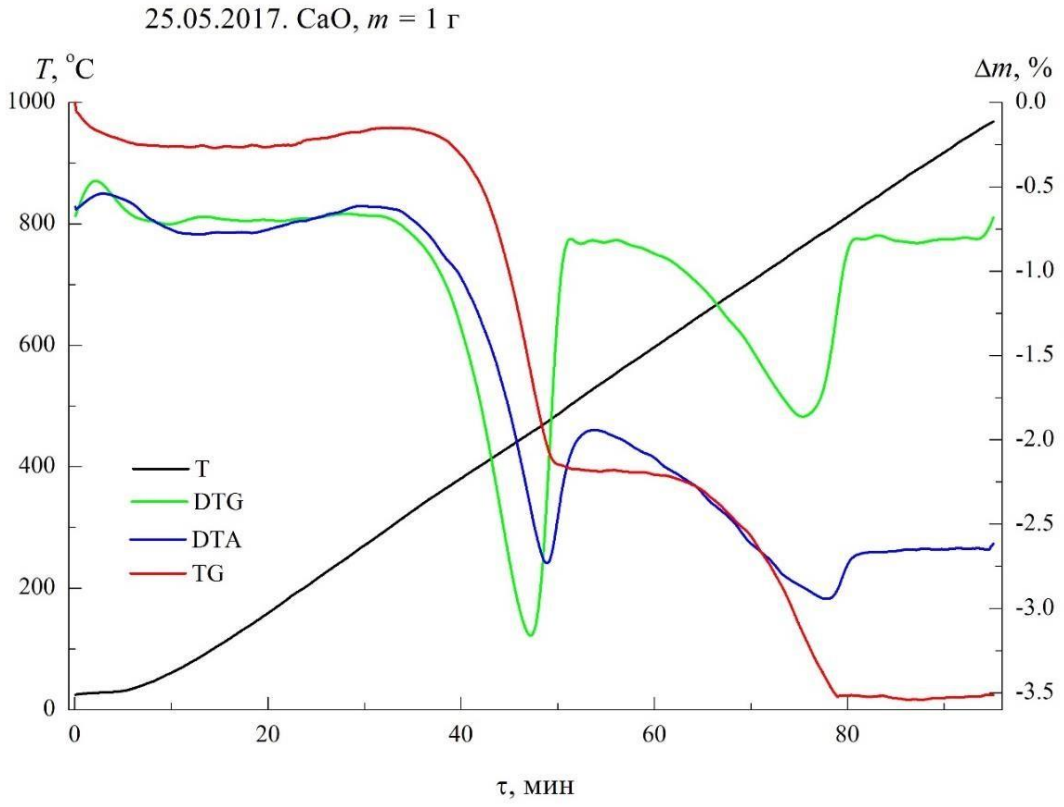


Рис. 7. Первый нагрев извести. Дериватограмма процесса

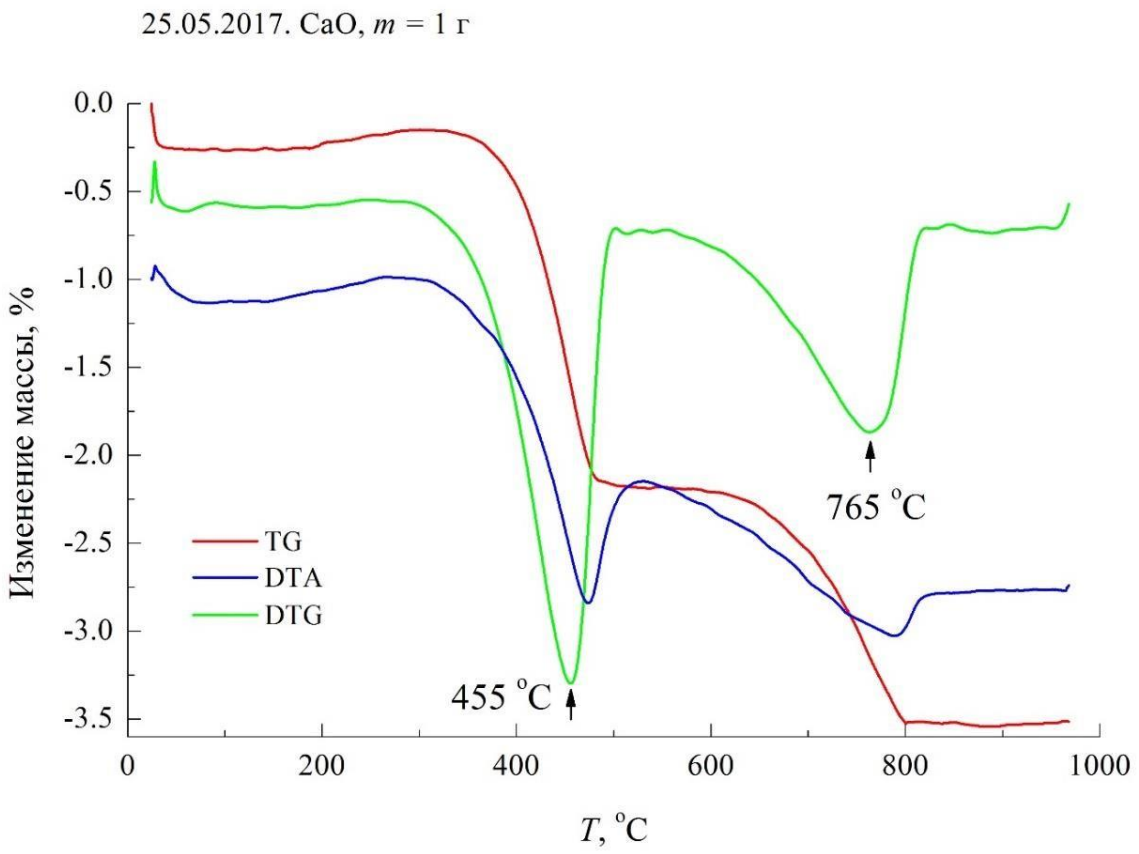


Рис. 8. Первый нагрев извести. Зависимость изменения массы от температуры

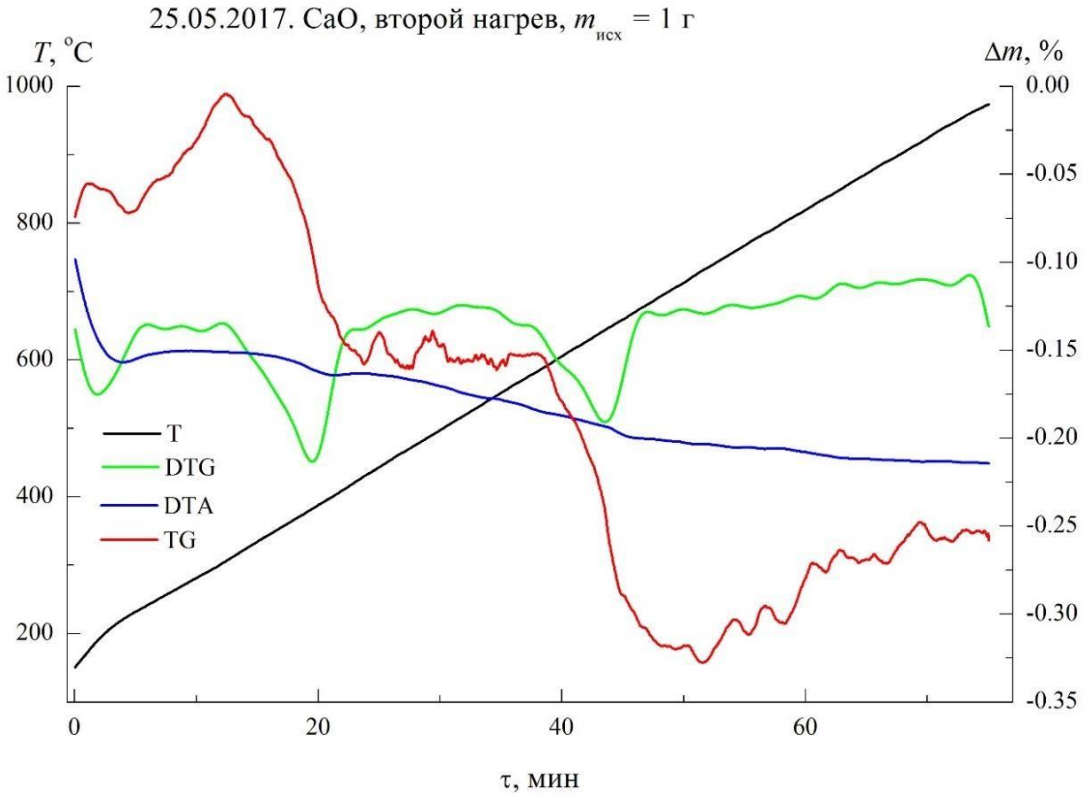


Рис. 9. Второй нагрев извести. Дериватограмма процесса

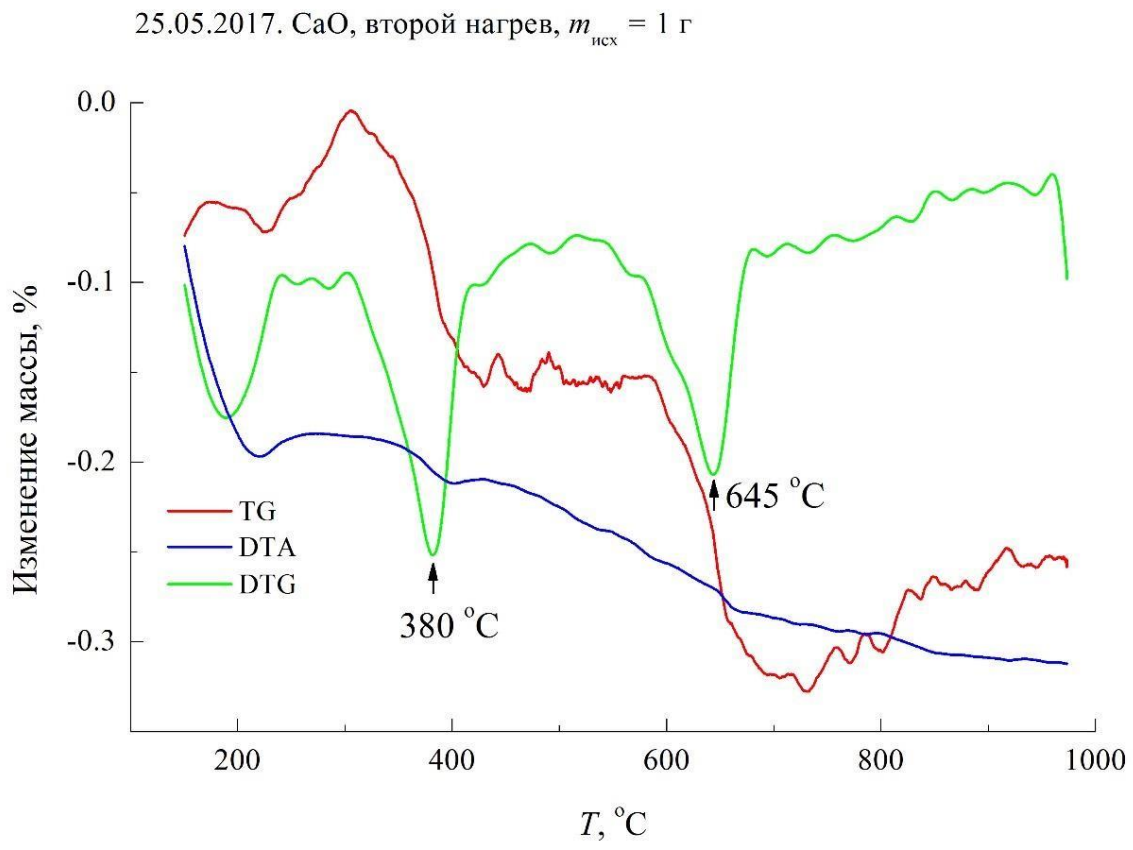


Рис. 10. Второй нагрев извести. Зависимость изменения массы от температуры

2.3. Результаты исследования

2.3.1. Результаты экспериментов по обезвоживанию мелкодисперсного влажного железорудного концентрата

По изложенной выше методике в лабораторных условиях провели серию экспериментов по сушке мелкодисперсного железорудного концентрата путем смешивания его с порошком извести CaO. Результаты этих экспериментов приведены в табл.3. Во всех опытах использовали равное количество железорудного концентрата. Смесь концентрата и извести выдерживали на воздухе 24 часа, чтобы оценить предельно возможное количество удаленной влаги.

При обработке результатов проведенных экспериментов учитывали, что влага находится в концентрате и в смеси рудного концентрата с известью в двух формах:

- гидратная (связанная) влага, главным образом в виде гидрата оксида кальция $Ca(OH)_2$;
- гигроскопическая (свободная влага) в виде H_2O.

В связи с достаточно высокой температурой разложения $Ca(OH)_2$ в проводимых экспериментах не пытались удалять из руды гидратную влагу. Учитывали, что находящаяся в загружаемой шихте гидратная влага не может привести к выбросам жидкой фазы из расплава вследствие сравнительно малого количества гидратной влаги и постепенного ее разложения в условиях высокой температуры рабочего пространства плавильного агрегата.

Предельное количество получаемой гидратной влаги в смеси рассчитывали по уравнению $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$.

Для условий проводимых экспериментов получили следующие расчетные значения концентрации гидратной влаги в зависимости от количества извести в смеси, которые приведены в табл.2.

Таблица 2

Расчетные значения концентрации гидратной влаги в зависимости от количества извести в смеси

CaO	$H_2O_{гидрат}$
7	2,25
9	2,89
9,5	3,05
10	3,21
12	3,86

Данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о возможности удаления из влажного мелкодисперсного железорудного концентрата значительного количества гигроскопической (свободной) влаги при смешивании концентрата с порошком извести. Получаемая общая влажность в смеси невелика. Остаточные концентрации гигроскопической влаги еще ниже. Однако при значительной исходной концентрации влаги в концентрате (20% и более) остаточная концентрация влаги существенно возрастает.

Таблица 3

Результаты экспериментов по обезвоживанию рудного концентрата смешиванием с порошком извести

№ п/п	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6	m_7	m_8	$H_2O_{ост}$ % общ	CaO/ H_2O	ΔH_2O, % отн	H_2Oост % гигр	Исходн. влажность руды, %
1	100	10	7,0	110,2	6,8	3,2	2,25	0,95	2,9	0,70	5,81	0,87	9,09
2	100,4	10	7,0	110,3	7,1	2,9	2,25	0,65	2,63	0,70	6,04	0,59	9,09
3	100,2	10	7,0	110,4	6,8	3,2	2,25	0,95	2,90	0,70	5,80	0,87	9,07
4	100,5	10	9,5	113,5	6,5	3,5	3,05	0,45	3,09	0,95	5,41	0,40	9,05
5	100,3	10	9,5	113,6	6,2	3,8	3,05	0,75	3,17	0,95	5,19	0,66	9,07
6	100,2	10	9,5	113,6	6,1	3,9	3,05	0,85	3,43	0,95	5,10	0,75	9,07
7	100,4	15	9,0	114,9	9,5	5,5	2,89	2,61	4,80	0,60	7,63	2,32	13,00
8	100,3	15	9,0	115,0	9,3	5,7	2,89	2,81	4,95	0,60	7,48	2,50	13,00
9	100,3	15	9,0	114,5	9,8	5,2	2,89	2,21	4,54	0,60	7,88	1,97	13,00
10	100,4	15	10,0	115,2	10,2	4,8	3,21	1,60	4,17	0,67	8,13	1,41	13,00
11	100,3	15	10,0	115,6	9,7	5,3	3,21	2,10	4,60	0,67	7,74	1,83	13,00
12	100,1	15	10,0	115,0	10,1	4,9	3,21	1,70	4,26	0,67	8,07	1,50	13,03
13	100,1	20	10,0	117,5	12,6	7,4	3,21	4,10	6,29	0,50	9,68	3,62	16,66
14	100,0	20	10,0	117,1	12,9	7,1	3,21	3,90	6,06	0,50	9,92	3,44	16,66
15	100,0	20	10,0	116,5	13,5	6,5	3,21	3,30	5,58	0,50	10,38	2,91	16,70
16	99,9	20	12,0	119,2	12,7	7,3	3,86	3,44	6,12	0,60	9,62	2,97	16,66
17	100,1	20	12,0	119,2	12,9	7,1	3,86	3,24	5,95	0,60	9,61	2,79	16,66
18	100,3	20	12,0	119,3	13,0	7,0	3,86	3,14	5,86	0,60	9,82	2,70	16,62

В табл. 2 приведены значения следующих параметров:

1) m_1 – масса сухого железорудного концентрата, г;
2) m_2 – масса добавленной воды, г;
3) m_3 – масса добавленной извести, г;
4) m_4 – масса смеси после выдержки 24 часа, г;
5) m_5 – масса удаленной воды, $m_5 = (m_1 + m_2 + m_3) - m_4$, г;
6) m_6 – масса остаточной воды, $m_6 = m_2 - m_5$, г;

7) m_7 – масса связанной в $Ca(OH)_2$ гидратной влаги;

8) m_8 – масса остаточной свободной влаги(гигроскопической) с учетом массы гидратной влаги, $m_8 = m_6 - m_7$; 9) остаточная влажность(суммарная), %

$$\%H_2O_{ост} = \frac{m_6}{m_4} \cdot 100 \text{ масс.\%};$$

10) $\frac{CaO}{H_2O} = \frac{m_3}{m_2}$;

11) относительное количество удаленной влаги

$$\%\Delta H_2O_{отн} = \frac{m_5}{m_1+m_2+m_3} \cdot 100 \text{, масс. \%};$$

12) остаточная влажность по гигроскопической (свободной) влаге, %

$$\%H_2O_{ост\ гигр} = \frac{m_8}{m_1+m_2+m_3} \cdot 100 \text{, масс.\%}$$

Следует учесть, что в проведённых лабораторных экспериментах для удаления влаги использовался порошок чистого оксида кальция (CaO > 99%). В реальных промышленных условиях известь хорошего качества содержит 85-90% CaO. Поэтому расход извести в промышленных условиях должен быть выше на 10-15% по сравнению с лабораторными экспериментами.

На рис. 11 показана зависимость количества остаточной влаги в смеси руды и извести от исходного содержания влаги в концентрате.

Видно, что с увеличением исходного содержания влаги в рудном концентрате остаточное содержание влаги в смеси возрастает.

На рис. 12 показано, что с увеличением исходного содержания влаги относительное количество удаленной влаги из смеси рудного концентрата и извести возрастает.

Данные рис. 11, 12 свидетельствуют о том, что эффективное обезвоживание железорудного мелкодисперсного концентрата возможно лишь

при определенных исходных концентрациях влаги в концентрате, не превышающих 20%.

На рис. 13 показано соотношение между остаточной концентрацией влаги в смеси рудный концентрат-известь и количеством извести, добавленной для обезвоживания смеси. Видно, что влияние количества извести в смеси на процесс удаления влаги из смеси прослеживается слабее, хотя удаление влаги в основном происходит путем испарения воды за счет тепла, выделяющегося при протекании реакции

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad \Delta_r H^\circ_{298} = -62{,}25 \text{ кДж.}$$

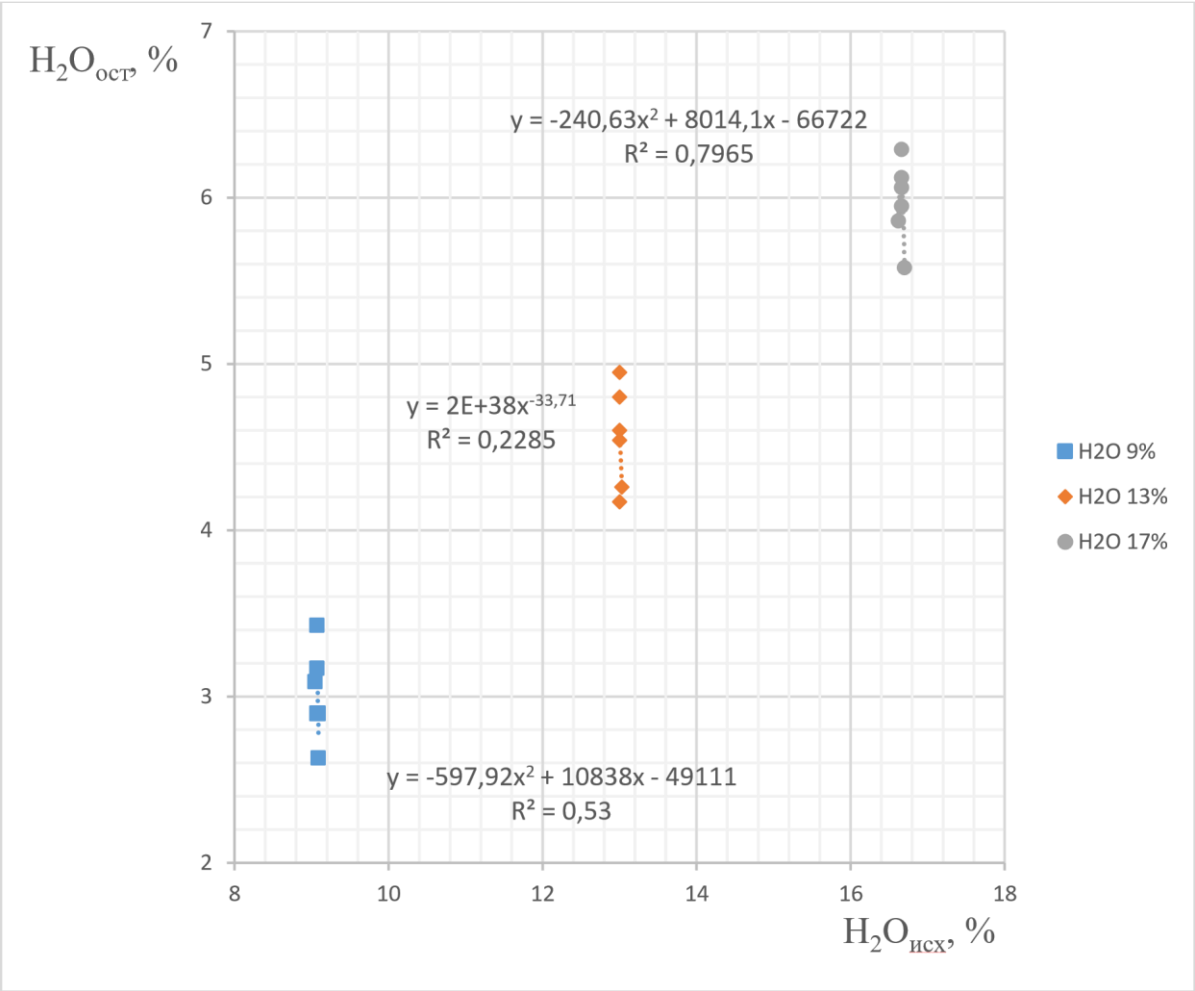


Рис. 11. Зависимость количества остаточной влаги в смеси руды и извести от исходного содержания влаги в концентрате

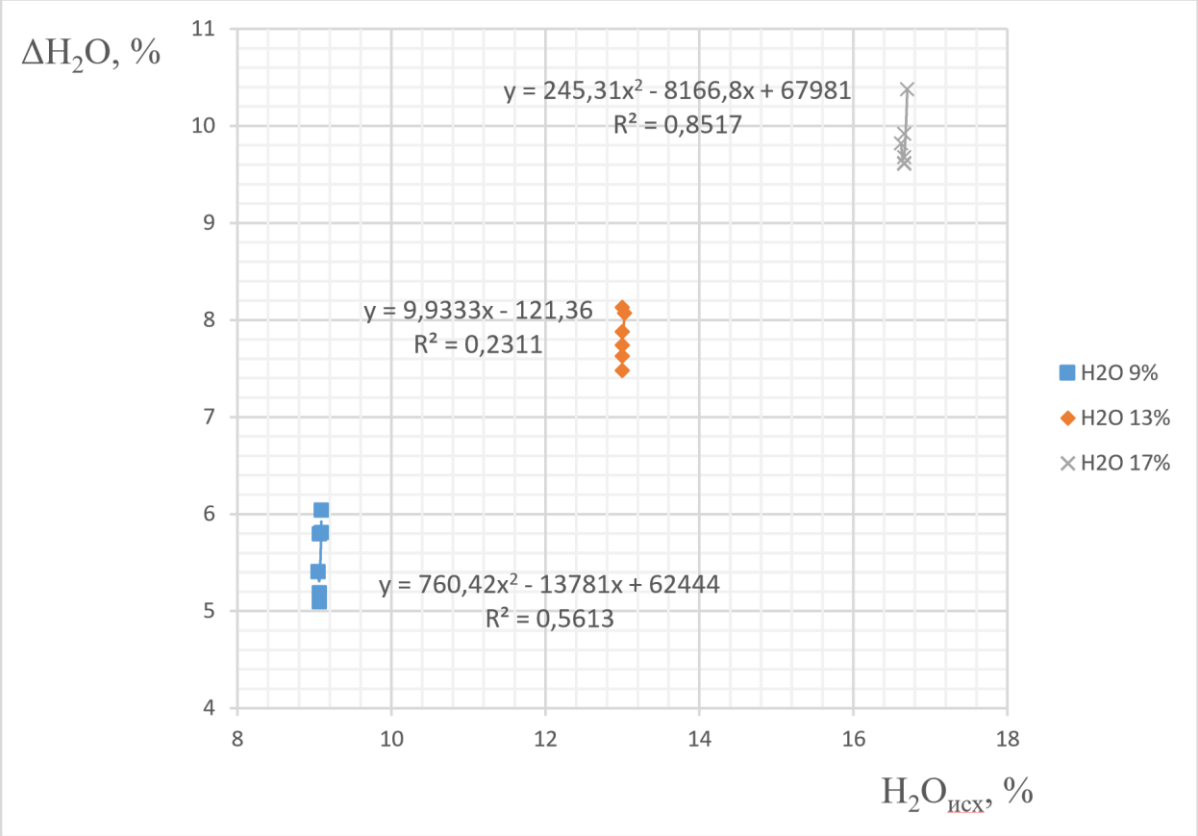


Рис. 12. Зависимость относительного количества удаленной влаги из смеси руды и извести от исходного содержания влаги

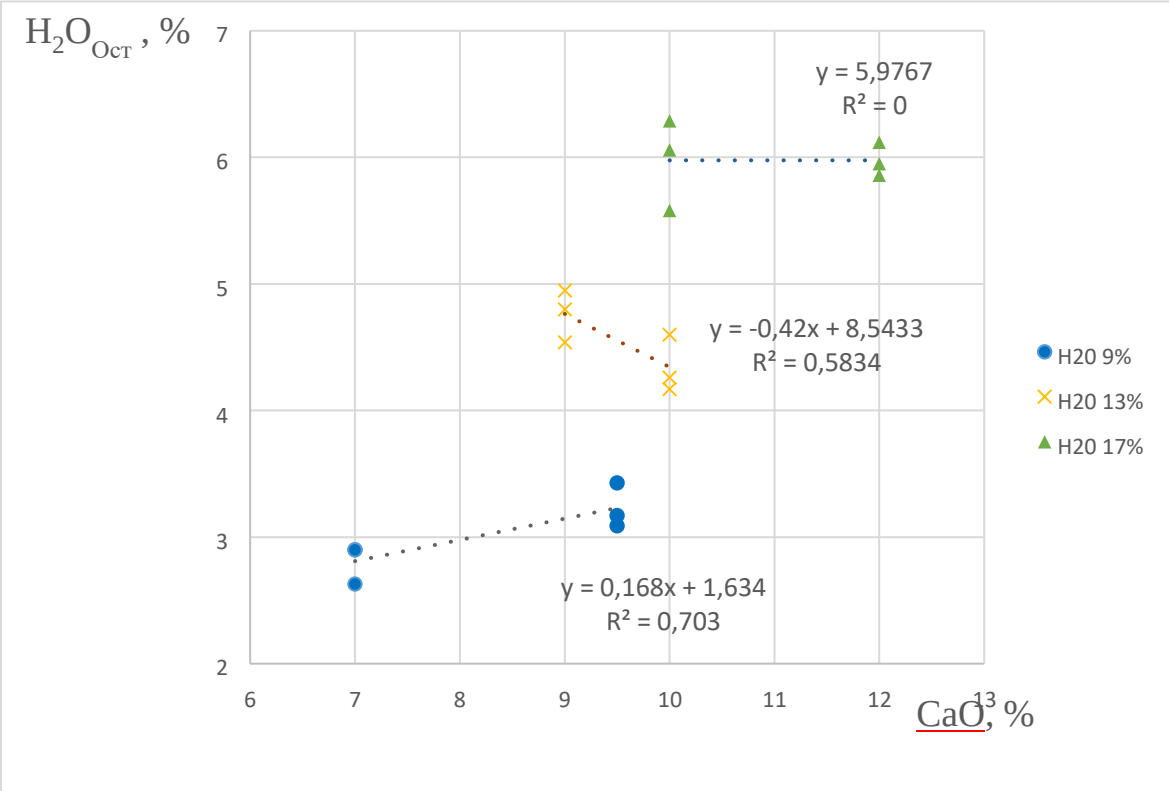


Рис. 13. Зависимость остаточной концентрации влаги в смеси от количества извести

Данные рис. 14 показывают, что при увеличении содержания CaO в смеси рудный концентрат-известь до определенных пределов количество удаленной влаги возрастает. Но четкой зависимости количества удаленной влаги от концентрации CaO в смеси не наблюдается.

Для разработки реальной технологической схемы непрерывного процесса жидкофазного восстановления металла из мелкодисперсного железорудного концентрата с высокой исходной влажностью главным является определение рационального количества извести в смеси с учетом конкретной исходной влажности концентрата.

На рис. 15 показано соотношение между количеством извести, исходной влаги в смеси и остаточным содержанием влаги в смеси после выдержки.

Видно, что увеличение отношения $CaO/H_2O_{исх}$ в смеси до величин более 0,7 не дает существенного дополнительного эффекта.

Из рис. 16 видно, что увеличение отношения $CaO/H_2O_{исх}$ в смеси до величин более 0,7 не приводит и к возрастанию количества удаленной влаги.

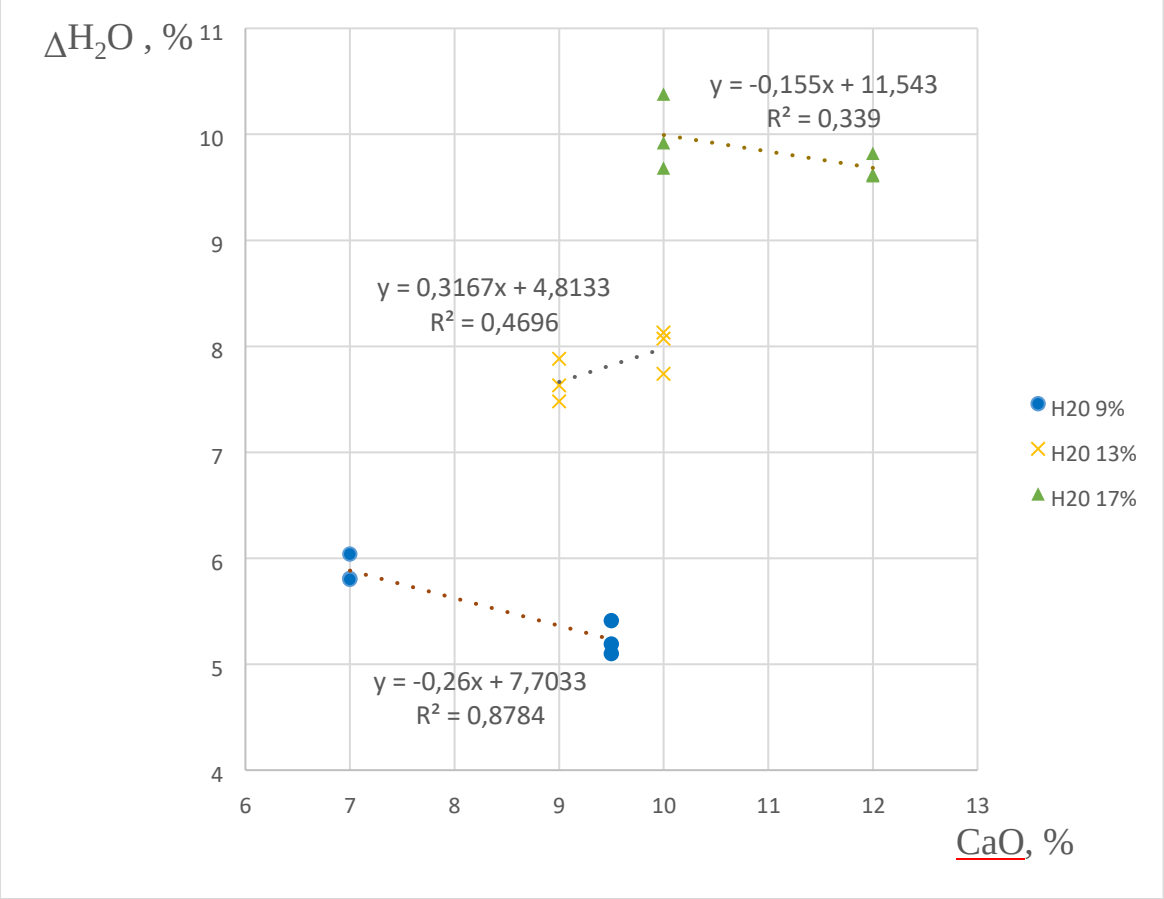


Рис. 14. Зависимость относительной удаленной влаги от количества извести

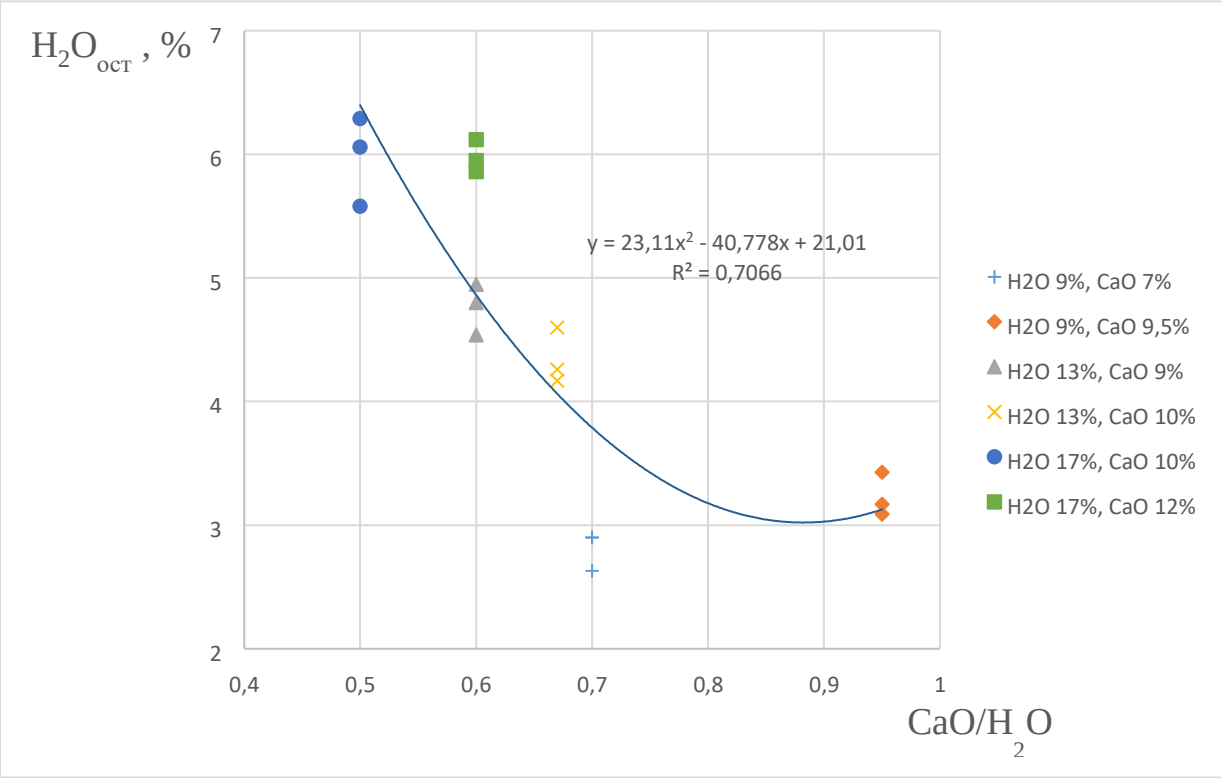


Рис. 15. Зависимость остаточного содержания влаги в смеси от соотношения между количеством извести и исходной влаги

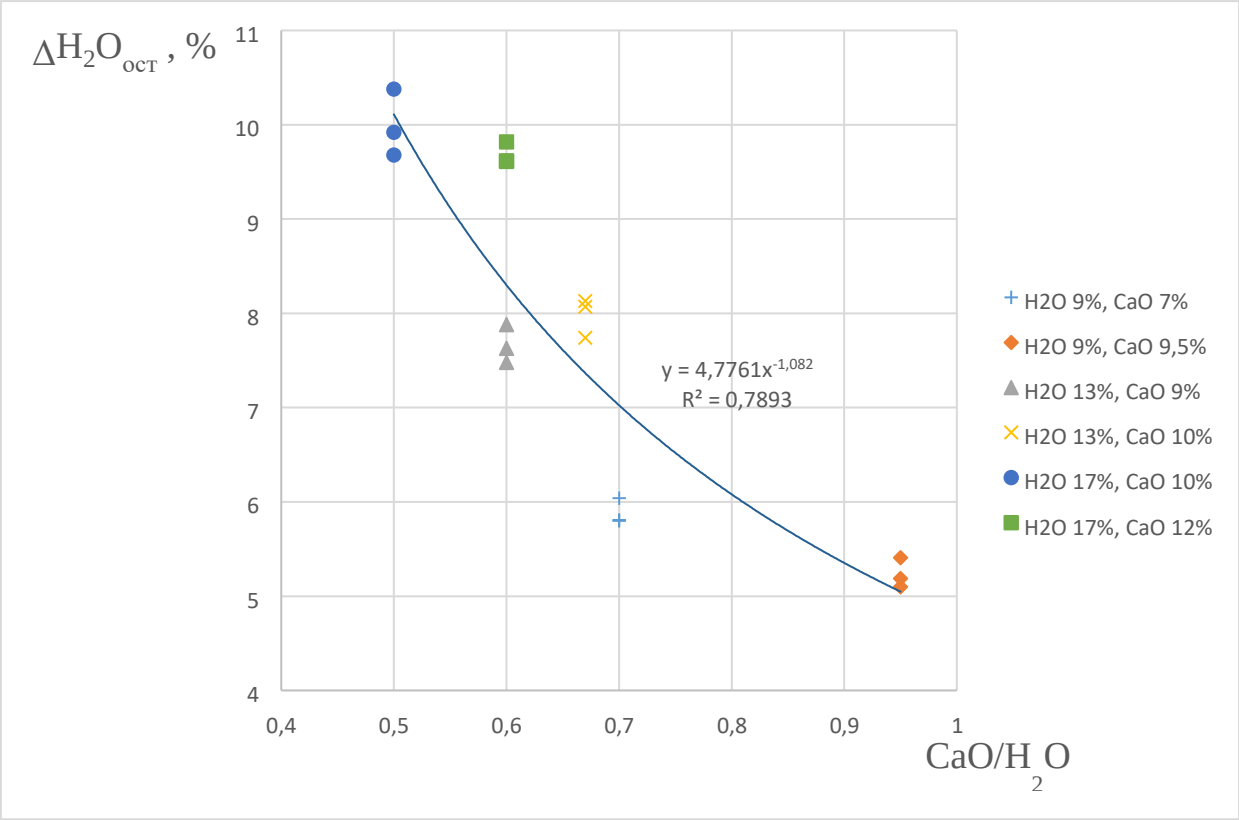


Рис. 16. Зависимость относительного удаления влаги в смеси от соотношения между количеством извести и исходной влаги

При разработке конкретной технологии переработки влажного мелкодисперсного железорудного концентрата методом жидкофазного восстановления необходимое количество извести, добавляемой в концентрат, должно рассчитываться не только исходя из влажности концентрата, но и с учетом количества и состава пустой породы в концентрате, а также с учетом предполагаемой схемы утилизации шлака.

2.3.2. Результаты экспериментов по обезвоживанию влажной смеси мелкодисперсного рудного концентрата и дробленого кокса смешиванием с порошком извести

Учитывая необходимость осуществления процессов жидкофазного восстановления железа в плавильном агрегате непрерывного действия с использованием влажного мелкого угля (фирмы Тата Стил, Индия), опробовали процесс сушки влажной смеси рудного концентрата с углеродистым

восстановителем. В связи с отсутствием в наших условиях угля фирмы Тата Стил в качестве углеродистого восстановителя в смесь вводили дробленый каменноугольный кокс с размерами частиц не более 3,5 мм. После перемешивания точно взвешенных порций рудного концентрата и кокса в смесь добавляли необходимое количество воды, продолжая перемешивать смесь. После получения однородной массы в нее добавляли порошок извести, продолжая перемешивать полученную массу. После выдержки 24 часа каждую порцию смеси взвешивали. Данные проведенных экспериментов и результаты их обработки приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что добавка порошка извести во влажную смесь рудного концентрата и дробленого кокса приводит к существенному снижению количества гигроскопической влаги в смеси. Остаточные концентрации влаги в смеси сопоставимы с остаточными концентрациями влаги после обезвоживания железорудного концентрата порошком извести.

Полученные результаты свидетельствуют о реальной возможности эффективного обезвоживания смеси рудного концентрата и углеродистого материала (угля, кокса, и др.) путем перемешивания ее с необходимым количеством порошка извести и последующей переработки обезвоженной смеси в плавильном агрегате непрерывного действия.

Таблица 4

Результаты экспериментов по обезвоживанию смеси рудного концентрата и дробленого кокса путем добавки порошка извести

№ п/п	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6	m_7	m_8	$H_2O_{ост}$ % общ	CaO/H_2O	ΔH_2O, % отн	$H_2O_{ост}$ % гигр	Исходн. влажность руды, %
1	70*	7	10	82,7	4,3	2,7	3,21	0	3,26	1,43	4,94	0	9,09
2	70*	7	10	82,3	4,7	2,3	3,21	0	7,79	1,43	5,40	0	9,09
3	70*	7	10	82,4	4,6	2,4	3,21	0	2,91	1,43	5,29	0	9,09
4	70*	12	10	83,0	9,0	3,0	3,21	0	3,61	0,83	9,78	0	14,63
5	70*	12	10	83,0	9,0	3,0	3,21	0	3,61	0,83	9,78	0	14,63
6	70*	12	10	82,8	9,2	2,8	3,21	0	3,38	0,83	10,00	0	14,63
7	140**	15	10	155,2	10,0	5,0	3,21	1,80	3,22	0,67	6,06	1,17	9,67
8	140**	15	10	155,7	9,6	5,4	3,21	2,20	3,46	0,67	5,81	1,44	9,67
9	140**	20	12	157,7	14,1	5,9	3,86	2,04	3,74	0,56	8,19	1,31	12,50

10	140**	20	12	158,7	13,5	6,5	3,86	2,64	4,09	0,56	7,85	1,70	12,50
* - смесь 50 г руды и 20 г кокса													
** - смесь 100 г руды и 40 г кокса, обдувание углекислым газом 15 минут													

Так как при проведении экспериментов использовали небольшие массы смесей, полученная сухая смесь не образовывала кусочков достаточно больших размеров, получение которых возможно при смешивании больших масс исходных материалов. Полученная сухая смесь состояла в основном из частиц размерами 0,5 – 3,0 мм.

На рис. 17 приведены фото исходной смеси рудного концентрата и

дробленного кокса(а) и а высушенная смесь(б). б

Рис. 17. Смесь рудного концентрата и дробленного кокса(а) и высушенная смесь(б)

На рис. 18 показано фото обезвоженной сухой смеси (масштаб 1:1).

Рис. 18. Обезвоженная сухая смесь

На рис. 19 видно, что при достаточно длительной выдержки частицы смеси разрушаются. Поэтому длительное хранение сухой смеси не желательно.

Рис. 19. Сухая смесь рудного концентрата и дробленного кокса после выдержки 10 суток.

2.4. Обсуждение результатов

Результаты проведенных лабораторных экспериментов подтвердили возможность осуществления эффективного обезвоживания влажного мелкодисперсного железорудного концентрата путем смешивания его с необходимым количеством извести. Показана возможность получения в железорудном концентрат с исходной концентрацией влаги до 20% остаточного содержания влаги, позволяющего безопасно перерабатывать в плавильном агрегате непрерывного действия. Использование концентрата с более высоким содержанием влаги проблематично из-за возможности обезвоживания его до безопасного уровня влажности и весьма трудно организационно в условиях действующего производства.

Нижний предел массы добавляемого для обезвоживания рудного концентрата порошка извести может быть определен по формуле:

$$\% \, CaO = (0{,}6 - 0{,}7)\% \, H_2O.$$

Верхний предел массы добавляемой извести должен определяться получением требуемой основности шлака для эффективной переработки (утилизации) шлака, слитого из плавильного агрегата.

Результаты проведенных экспериментов показали также возможность осуществления эффективного обезвоживания влажной смеси железорудного концентрата и дробленого кокса при добавке к ней необходимого сравнительно небольшого количества извести. Это позволяет реализовать в производственных условиях процесс обезвоживания железорудного концентрата и угля при смешивании их с порошком извести в одном смесителе, расположенном в технологической цепи непрерывной подачи всех шихтовых материалов, необходимых для получения чугуна в плавильном агрегате непрерывного действия.

Следует подчеркнуть, что количество извести, необходимое для обезвоживания шихты, не превышает количества известняка, которое

необходимо для формирования шлака требуемой основности при производстве чугуна из конкретного концентрата.

Важно и то, что смешивание угля, имеющего более низкую влажность по сравнению с железорудным концентратом, понизит суммарную исходную концентрацию влаги в смеси, облегчит сушку шихты.

Необходимо отметить и то, что качество используемого порошка извести окажет решающее влияние на эффективность обезвоживания шихты. Имеются в виду следующие показатели качества порошка извести: - содержание влажности или $Ca(OH)_2$; - содержание CaO в порошке.

Известно, что находясь в контакте с воздухом, оксид кальция взаимодействует с парами воды, содержащимися в воздухе

$$CaO + H_2O_{возд} = Ca(OH)_2.$$

При этом содержание оксида кальция в извести снижается и увеличивается количество связанной гидратной влаги. В результате обезвоживающая способность порошка и извести уменьшается. Это особенно важно для условий Индии, где воздух имеет повышенную влажность. В случае длительной транспортировки кусковой извести или порошка извести с завода изготовителя обезвоживающая способность извести будет сильно снижаться. Применять для транспортировки и хранения извести специальные вакуум-плотные контейнеры дорого и неудобно.

В лабораторных экспериментах применение углекислого газа CO_2 не выявило заметного ускорения процесса твердения и упрочнения кусочков обезвоженных смесей рудного концентрата и извести, рудного концентрата, кокса и извести. Возможно, причиной этого были небольшие массы смесей, которые быстро упрочнялись и затвердевали на воздухе.

Для реальных промышленных условий, когда смешиваются большие массы влажных шихтовых материалов с порошком извести и требуется быстро упрочнить обезвоженные кусочки или куски смеси. Рациональным вариантом

может быть обдувание обезвоженной смеси в потоке на герметизированном участке системы подачи шихты охлажденного газа, отходящим из плавильного агрегата или вышедшим из котла-утилизатора. Такой газ содержит значительное количество CO_2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена возможность осуществления процесса обезвоживания влажного мелкодисперсного железорудного концентрата смешиванием его с порошком извести и подтверждена возможность обезвоживания железорудного концентрата путем смешивания его с порошком извести до пределов, обеспечивающих безопасную переработку концентрата методом жидкофазного восстановления железа в плавильном агрегате непрерывного действия.

2. Определено минимальное рациональное количество порошка извести для обезвоживания железорудного концентрата в зависимости от исходной влажности концентрата.

3. Подтверждена возможность обезвоживания влажной смеси мелкодисперсного железорудного концентрата и дробленого кокса путем смешивания с порошком извести до пределов, обеспечивающих безопасную переработку смеси методом жидкофазного восстановления железа в плавильном агрегате непрерывного действия.

4. Размеры полученных кусочков обезвоженной смеси железорудного концентрата с порошком извести и обезвоженной смеси железорудного концентрата, дробленого кокса с порошком извести позволяют загружать такие смеси в плавильный агрегат непрерывного действия как шнековым питателем через загрузочное отверстие, так и инжекторами.

5. Использование шихтовых материалов с исходной влажностью более 20% даже при изученной и предлагаемой схеме обезвоживания их смешиванием с порошком извести нецелесообразно в связи с практической невозможностью

получения остаточной влажности, обеспечивающей безопасную переработку шихты в плавильном агрегате непрерывного действия.

6. Полученные в процессе проведения исследования результаты при отсутствия газообразного топлива позволяют рекомендовать применение обезвоживания влажных железорудного концентрата и угля путем смешивания их с необходимым порошком извести для промышленного использования при работе плавильного агрегата непрерывного действия на влажных железорудных концентратах и угле повышенной влажности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баласанов А.В. Освоение производства чугуна на опытно-промышленной установке жидкофазного восстановления железа Ромелт / А.В. Баласанов, В.Г. Вереин, А.В. Усачев // МЕТАЛЛУРГ. – 2010. – № 4 – С. 41- 44.

2. Процесс Ромелт / Под ред. В.А Романца. - М.: «МИСиС», Издательский дом « уда и металлы», 2005. – 400 с.

3. Патент 2571065 РФ. Способ сушки пылящих мелкозернистых материалов и установка для его осуществления / Л.А. Зайнуллин, В.Г. Карелин, А.Ю. Епишин, Д.А, Артов, Р.Л. Зайнуллин, Чэнь Кай. Патентообладатель ОАО «ВНИИМТ», Зайнуллин Л.А. – 2014 г.

4. Резник И. Д. Никель: в 3 т. Т. 1. Развитие никелевой промышленности в СССР. Подготовка руд и концентратов к металлургическому переделу. Обогащение окисленных никелевых руд / И.Д. Резник, Я.М. Шнеерсон, Г.П. Ермаков. – М.: Машиностроение, 2004. – 384 с.

5. Патент 2350864 РФ. Аппарат дисковый для термической обработки сыпучих материалов / А.М. Харченко, Ю.Б. Данилов, В.М. Гуторов и др. Патентообладатели Данилов Ю.Б., Харченко М.А. – 2010 г.

6. Патент 130235 РФ на полезную модель. Установка для обезвоживания угольного шлама / В.И. Новак, В.А. Козлов, М.Ф. Пикалов. Патентообладатель ООО «Коралайна Инжиниринг». – 2013 г.

7. Патент 2425155 РФ. Способ сушки тонкоизмельченного железорудного концентрата / С.А. Напольских, Р.А. Гельбинг, А.Г. Сухарев. Патентообладатель ОАО «Высокогорский горно-обогатительный комбинат». – 2011 г.

8. Домокеев А.Г. Строительные материалы / А.Г. Домокеев. – М.: Высшая школа, 1989. – 495 с.

9. Кудрин В.А. Металлургия стали: учебник для вузов / В.А. Кудрин. – М.: Металлургия, 1989. – 560 с.

10. Физико-химические методы исследования металлургических процессов: учебник для вузов / Арсентьев П. П., Яковлев В. В., Крашенинников М. Г., Пронин Л. А., Филиппов Е. С. – М.: Металлургия, 1988. – 511 с.