

УДК 669.173:66.046.5

**В. Н. Костяков, Е. Б. Полетаев, Е. А. Ясинская,
А. Н. Сушков**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ РУДОУГОЛЬНЫХ ОКАТЫШЕЙ

Исследовано влияние интенсивности теплообмена на кинетику восстановления железа в процессе плавки рудугольных окатышей. Показано, что с ростом интенсивности теплообмена повышается скорость восстановительных процессов. Вследствие роста коэффициента теплообмена увеличивается глубина восстановленного слоя окатыша, существенно изменяются его структура и химический состав образующейся металлической фазы.

Ключевые слова: железо, рудугольные окатыши, восстановительные процессы, теплообмен, металлические формы.

Досліджено вплив інтенсивності теплообміну на кінетику відновлення заліза в процесі плавки рудовугільних окатишів. Показано, що при зростанні інтенсивності теплообміну підвищується швидкість відновлювальних процесів. Внаслідок зростання коефіцієнту теплообміну збільшується глибина відновленого шару окатиша, суттєво змінюються його структура та хімічний склад металевої фази, що утворюється.

Ключові слова: залізо, рудовугільні окатиші, відновлювальні процеси, теплообмін, металеві фази.

Influence of intensity of heat exchange is investigational on kinetics reduction of iron in the process of melting ore-coal pellets. It is rotined that speed of reduction processes rises with growth of intensity of heat exchange. Because of growth of coefficient of heat exchange the depth of the recovered layer of pellet is increased, his structure and chemical composition of appearing metallic phase changes substantially.

Keywords: iron, ore-coals pellets, heat exchange, heat transfer, metallic phase.

Известно, что при восстановительной плавке оксидных материалов протекают сложные физико-химические процессы, завершенность которых зависит от многих факторов, в том числе от температуры процесса и внешнего воздействия на расплав.

В работе [1] показано, что при плавке оксидосодержащих материалов восстановление металлов происходит в твердожидкой фазе кипящего шлака. Интенсивное перемешивание продуктов восстановления в кипящем шлаке существенно влияет на процессы тепло- и массопереноса в плавильной ванне печи и, как следствие, завершенность восстановительных процессов.

Исследованиями [2, 3] установлено, что перемешивание шлака при жидкофазном восстановлении металлов существенно повышает интенсивность теплообмена

между шлаком и рудоугольным окатышем и увеличивает скорость нагрева его в шлаковой фазе.

В данной работе исследована кинетика восстановления железа при восстановительной плавке рудоугольных окатышей. Химический состав рудоугольных окатышей был следующий (массовая доля, %): 1,33 FeO; 58,6 Fe₂O₃; 7,34 SiO₂; 0,82 Al₂O₃; 10,92 CaO; 0,6 MgO; 0,02 TiO₂; 16,34 C; 0,34 K₂O; 0,06 P₂O₅; 0,63 S.

В опытах использовали известково-кремнеземистый шлак (55,5 % CaO; 44,5 % SiO₂); с температурой плавления 1475 °С. Масса шлака во всех опытах была постоянной и составляла 0,3 кг.

При изготовлении рудоугольных окатышей в качестве исходных материалов использовали железорудный концентрат, углеродосодержащий восстановитель и цемент. Содержание компонентов в смеси составляло (в %мас.): рудный концентрат – 66,7; восстановитель – 19; цемент – 14,3.

Рудоугольные окатыши диаметром и длиной 20 мм изготавливали из подготовленной смеси путем набивки ее в специально изготовленную пресс-форму. В центр брикета помещали спай вольфрамо-рениевой термопары ВР20/5. Для предохранения спая термопары от непосредственного контакта с оксидами железа и металлическим железом на его поверхность наносили защитную обмазку из электрокорунда.

Методика проведения опытов предусматривала следующее: в начале опыта тигель со шлаком устанавливали в изотермической зоне печи Таммана, включали печь и расплавляли шлак. После расплавления шлака и перегрева его до температуры 1550±5 °С тигель приводили во вращение с заданной скоростью и погружали окатыш в шлак. Скорость вращения тигля составляла 0; 0,01; 0,02 и 0,04 м/с.

В процессе проведения опытов температура центра окатыша с момента погружения в расплавленный шлак регистрировалась переносным универсальным прибором УПИТ конструкции ФТИМС НАН Украины. Временной интервал между предыдущим и последующим измерениями температуры был постоянным и составлял 5 с.

Продолжительность нагрева окатыша определялась его стойкостью. Разрушение нагреваемого образца наблюдалось при высоких температурах и обусловлено, по-видимому, интенсивным выделением газообразных продуктов реакции восстановления железа во внутренних слоях окатыша, а также разбуханием и разупрочнением окатыша в результате фазовых и структурных превращений при восстановлении [4].

Исследованиями установлено, что условия теплообмена влияют на характер протекания восстановительных процессов внутри окатыша. Вследствие повышения интенсивности теплообмена в кипящем шлаке существенно возрастает скорость восстановления оксида железа. Об этом свидетельствует увеличение глубины восстановленной зоны окатыша (рис. 1).

Из приведенных данных видно, что с ростом коэффициента теплоотдачи во вращающемся шлаке за один и тот же промежуток времени ($\tau_{\text{нагр}} = 50$ с) глубина

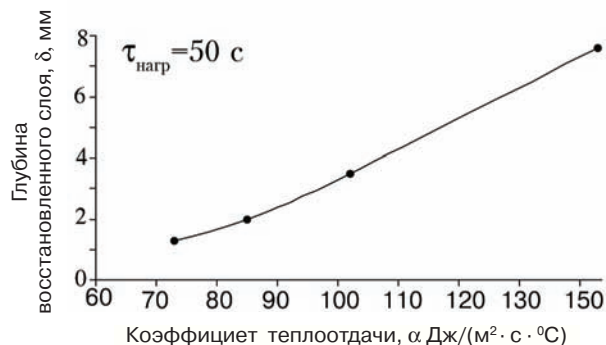


Рис. 1. Влияние интенсивности конвективного теплообмена на глубину восстановленного слоя окатыша

восстановленного слоя окатыша увеличивается примерно в 6 раз. Так, при нагреве окатыша в неподвижном шлаке глубина восстановленного слоя составила лишь 1,3 мм, а при нагреве в шлаке, вращающемся со скоростью 0,04 м/с, она увеличивается до 7,8 мм. При этом существенно меняются структура и фазовый состав окатыша.

Исходный окатыш включает 4 фазы (рис. 2). Первая фаза состоит в основном из рудного концен-

трата и связующего материала. Содержание в ней восстановителя незначительно. Вторая и третья фазы – это смесь рудного концентрата, цемента и восстановителя с различным содержанием оксида железа и компонентов пустой породы и цемента.

Четвертая фаза практически состоит из восстановителя. Это свидетельствует о некоторой неоднородности смеси, подготовленной для изготовления окатыша, несмотря на тщательное перемешивание входящих в ее состав компонентов. По-видимому, это связано с различием плотностей углерода, рудного сырья и связующего материала.

При нагреве окатыша изменяются микроструктура и фазовый состав (рис. 3-6). Формируется восстановленный слой, характеризующийся наличием металлической 1, шлако-металлической 2, шлаковой 3 фаз и большого количества пор 4. Поры появляются в процессе восстановления оксидов железа твердым углеродом с образованием металлического железа и выделяющихся из окатышей газообразных продуктов реакции восстановления, а также в результате протекания реакции газификации углерода в периферийных слоях восстановительной зоны окатыша, имеющих более высокую температуру.

Следует отметить, что восстановленная зона имеет фронтально-слоевой вид, распространяясь сферическими слоями от периферии к центру. Такой характер протекания восстановительных процессов обусловлен внешними условиями подвода тепла и теплопередачи внутри окатыша.

С ростом коэффициента теплоотдачи (α) восстановительные процессы интенсифицируются, что приводит к заметному увеличению глубины восстановленного слоя (δ).

При этом его периферия приобретает вид металлического каркаса, а внутренняя область представляет собой восстановленное железо в виде железистой губки, хаотично расположенной в шлаковой фазе (рис. 4).

При дальнейшем повышении интенсивности теплообмена скорость процессов восстановления возрастает и происходит постепенное укрупнение отдельных восстановленных частиц железа с образованием достаточно плотной и практически не загрязненной шлаковыми включениями металлической фазы в виде бесформенных сгустков (рис. 5-6).

На протекание процесса восстановления оксидов железа в любой точке или участке окатыша всегда будут оказывать влияние два эффекта, идущие с поглощением тепла. Подводимое тепло будет затрачиваться на нагрев окатыша в данной точке сферы и на передачу тепла теплопроводностью внутренним слоям; при достижении температуры около 600 °С и выше развитие получают

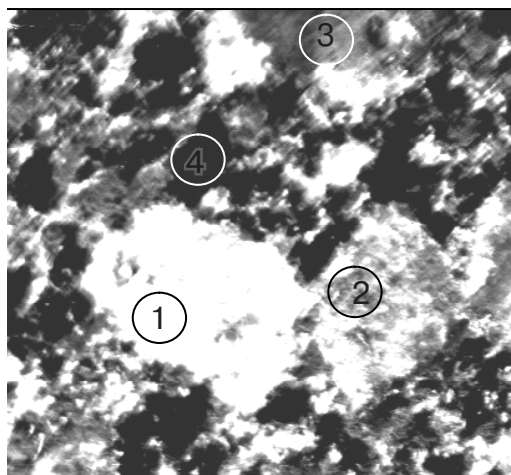


Рис. 2. Структура исходного окатыша, в %: 1 – 45,7 Fe₂O₃, 3,9 SiO₂, 25,8 CaO, 5,0 S; 2 – 80,8 Fe₂O₃, 3,5 SiO₂, 15,5 CaO, 0,17 S + восстановитель; 3 – 34,9 Fe₂O₃, 56,3 SiO₂, 8,8 CaO + восстановитель; 4 – восстановитель

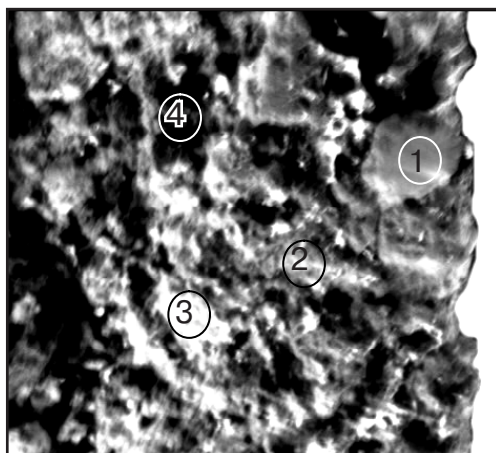


Рис. 3. Фазовый состав и микроструктура восстановленной зоны окатыша после нагрева ($\alpha = 73,26 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C})$): 1 – металлическая фаза; 2 – шлакометаллическая фаза; 3 – шлаковая фаза; 4 – поры, $\times 60$

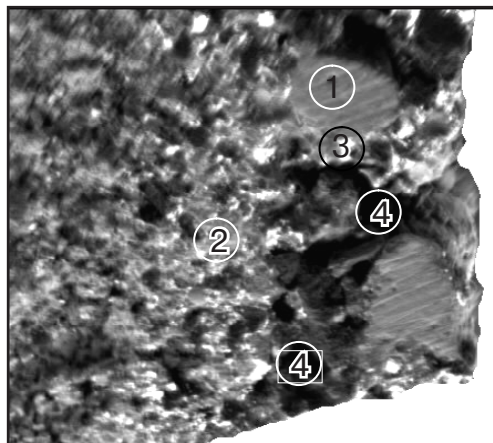


Рис. 4. Фазовый состав и микроструктура восстановленной зоны окатыша после нагрева ($\alpha = 85 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C})$): 1 – металлическая фаза; 2 – шлакометаллическая фаза; 3 – шлаковая фаза; 4 – поры, $\times 60$

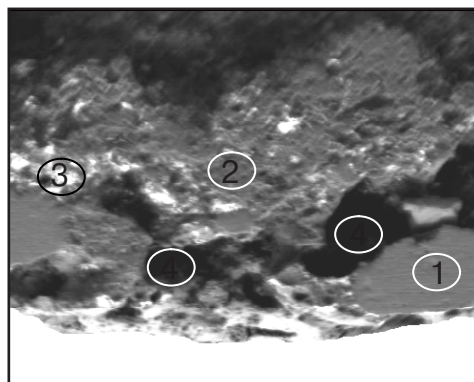


Рис. 5. Фазовый состав и микроструктура восстановленной зоны окатыша после нагрева ($\alpha = 102 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C})$): 1 – металлическая фаза; 2 – шлакометаллическая фаза; 3 – шлаковая фаза; 4 – поры, $\times 60$

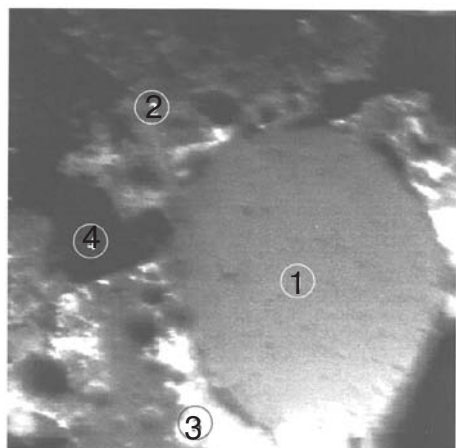


Рис. 6. Фазовый состав и микроструктура восстановленной зоны окатыша после нагрева ($\alpha = 143 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C})$): 1 – металлическая фаза; 2 – шлакометаллическая фаза; 3 – шлаковая фаза; 4 – поры, $\times 60$

В этот период времени поверхность окатыша нагревается до температуры 600°C и выше в зависимости от интенсивности теплообмена. При этом получают развитие восстановительные процессы, протекающие с поглощением тепла, и скорость нагрева окатыша в дальнейшем уменьшается.

Влияние температуры на характер протекания восстановительных процессов исследовано при нагреве окатыша в неподвижном шлаке с постоянной температурой. При этом окатыш нагревали до заданной температуры в интервале $700\text{--}1100^\circ\text{C}$ (температура центра окатыша), рис. 8.

При достижении центром окатыша температуры 600°C и выше получают развитие эндотермические процессы прямого восстановления оксидов железа. При температуре центра 700°C глубина восстановленного слоя составила $1,4 \text{ мм}$. Дальнейшее повышение температуры центра окатыша выше 900°C приводит к

процессы прямого восстановления оксидов железа.

Поэтому быстрое повышение температуры в данной точке рудугольного окатыша возможно только до начала процесса восстановления оксидов железа. На рис. 7 приведено изменение скорости нагрева окатыша при различных значениях коэффициента конвективного теплообмена.

Анализ данных, приведенных на рис. 7, показывает, что независимо от интенсивности кипения шлака кривые изменения скорости нагрева рудугольного окатыша носят одинаковый характер. В начальный период времени наблюдается резкое повышение скорости нагрева окатыша, что связано с большим перепадом температур по его сечению. В этот период восстановительные процессы развиты слабо и основное количество тепла расходуется на прогрев окатыша.

Резкое повышение скорости нагрева окатыша происходит в среднем в течение 20 с .

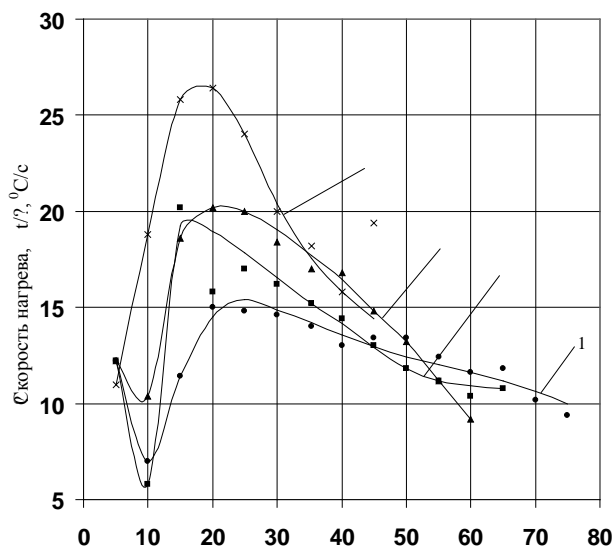


Рис. 7. Изменение скорости нагрева окатыша при различных значениях коэффициента теплопередачи α : 1 – $\alpha = 73,26$; 2 – $\alpha = 85$; 3 – $\alpha = 102$; 4 – $\alpha = 143$ Дж/(м²·с·°C)

резкому повышению скорости процесса восстановления, в периферийном слое происходит сваривание отдельных зерен восстановленного железа в пористый металлический каркас. В результате этого глубина восстановленной зоны увеличивается примерно в 4 раза (при $t_{ц} = 1100$ °C $\delta = 5,46$ мм). В процессе восстановления во внутренних участках окатыша (при относительно низких температурах) получает развитие реакция $FeO + 1/2C = Fe + 1/2CO_2$, а в периферийном слое – $FeO + C = Fe + CO$ [5].

При нагреве рудугольных окатышей в кипящем шлаке в результате восстановительных процессов изменяется химический состав образующейся металлической фазы, о чем свидетельствуют данные, приведенные в таблице.

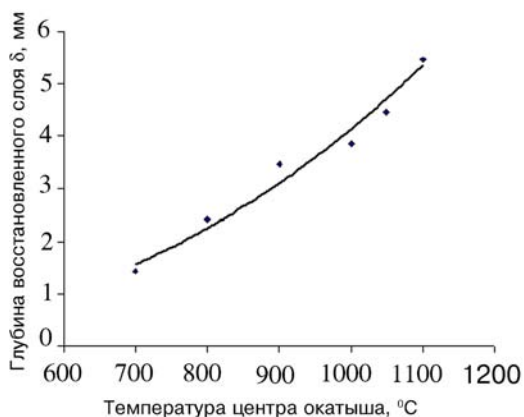


Рис. 8. Изменение глубины восстановленного слоя окатыша с повышением температуры

Состав металлической фазы восстановленной зоны окатышей

Номер образца	Температура центра окатыша, °C	Содержание элементов, %мас.						
		Al	Si	Ca	Mn	Ti	S	Fe
1	700	0,60	5,65	28,2	0,14	-	-	65,34
2	800	0,17	1,11	4,25	-	0,02	-	94,45
3	900	0,34	0,11	0,43	-	-	0,30	98,82
4	1000	-	0,36	0,86	0,02	-	0,32	98,44
5	1100	0,10	0,36	2,77	0,06	-	0,31	96,39

При температуре центра окатыша 700 °С металлическая фаза характеризуется повышенным содержанием алюминия, кремния и кальция. Содержание железа при данной температуре составляет 65,34 %. С повышением температуры центра окатыша процессы восстановления интенсифицируются и при $t_{ц} = 900$ °С содержание металлического железа достигает 98,82 %.

При дальнейшем повышении температуры до 1100 °С наблюдается уменьшение содержания металлического железа. Очевидно, это объясняется неоднородностью исходного состава окатышей, оплавлением поверхностного слоя, а также частичным окислением уже восстановленного железа. Причиной окисления железа в периферийном слое, очевидно, является поступление из внутренних слоев CO_2 , содержание которого может превышать 20 % [5].

Таким образом, установлено влияние теплообмена на характер протекания восстановительных процессов внутри рудоугольных окатышей. Показано, что с ростом интенсивности теплообмена скорость протекания реакций восстановления железа возрастает. При этом существенно меняется структура восстановленного слоя окатыша: с увеличением коэффициента теплообмена происходит укрупнение отдельных металлических частиц железа с образованием достаточно плотной и практически не загрязненной шлаковыми включениями металлической фазы.



Список литературы

1. Механизм восстановительной плавки / В. Н. Костяков, В. Л. Найдек, Н. И. Тарасевич и др. // Процессы литья. – 2005. – № 2. – С. 3-10.
2. Теплообмен в жидкой ванне при плавке рудоугольных окатышей / В. Н. Костяков, Е. Б. Полетаев, Г. М. Григоренко и др. // Современная электрометаллургия. – 2008. – № 1. – С. 47-52.
3. Теплопередача в кипящем шлаке при жидкофазной плавке рудоугольных окатышей / Костяков В. Н., Полетаев Е. Б., Шевчук Е. А. и др. // Процессы литья. – 2008. – № 2. – С. 29-33.
4. Бескоксовая переработка титаномагнетитовых руд / В. А. Ровнушкин, Б. А. Боковиков, С. Г. Братчиков и др. – М.: Metallurgy, 1988. – 247 с.
5. Кожевников И. Ю. Исследование кинетики восстановления рудно-угольных окатышей // Изв. АН СССР. ОТН Metallurgy и топливо. – 1962. – № 6. – С. 12-26.

Поступила 27.10.2009

УДК 669.14.046.55:621.3.035.4

Ю. Я. Скок

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЩЗМ И РЗМ*

Методом ЭДС с твердым электролитом изучено влияние комплексных сплавов, содержащих ЩЗМ и РЗМ, на активность кислорода в железе и сталях при 1600 °С.

* В работе принимали участие В. М. Бабенко, А. Ю. Довбыш