

Д.А.Ковалев, Н.Д.Ванюкова

ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ДОМЕННОЙ ПЛАВКЕ БЕЗОБЖИГОВЫХ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ОКАТЫШЕЙ

Национальная металлургическая академия Украины

Показано, что за счет углерода, содержащегося в самовосстанавливающихся окатышах, в зоне умеренных температур шахты доменной печи развивается комплексное газо–углетермическое восстановление с образованием металлического железа. Разработана и внедрена в производство технология производства безобжиговых самовосстанавливающихся окатышей.

Окускование железосодержащих шихт с добавкой твердого топлива, как правило, обеспечивает получение вюстито–магнетитовой структуры агломерата и окатышей, которая сохраняет их прочность при восстановлении. Для развития восстановительных процессов в шихте доменной печи, она не может дать каких–либо преимуществ, так как высшие оксиды железа восстанавливаются в верхней части шахты [1]. По мере движения вверх горнового газа, содержание в нем монооксида углерода уменьшается, и он в значительной мере теряет способность восстанавливать железо из вюstita в верхней зоне шахты. Зону шахты доменной печи, где большая часть железосодержащего материала находится в виде вюstita, называют «химически резервной», в которой восстановление вюstita замедляется [2].

Исследованиями процессов восстановления в доменной печи обнаружено, что по горизонтальным сечениям печи процессы восстановления и теплообмена протекают неравномерно. Особенно в горизонтах печи до середины шахты [3–5]. Более интенсивный теплообмен наблюдается в промежуточной области, где сосредотачиваются мелкие железорудные материалы. Рассчитанная по химическому составу газа степень достижения равновесия реакций косвенного восстановления FeO оксидом углерода и водородом показала, что обе реакции протекают с наибольшей скоростью в области распада (1120–1380⁰C), где состав газа далек от равновесного. По мере движения газа к верхним горизонтам происходит накопление продуктов реакции восстановления, снижается температура (в нижней части шахты – до 900–1300⁰C, в средней – до 720–1050⁰C), состав газа приближается к равновесному и скорость восстановления железа снижается.

Доля кислорода шихты, отнятого в верхней половине шахты выше средней ее части, составляет всего 20 %, даже при очень высокой восстановимости агломерата [6]. Содержание FeO в агломерате крупных и мелких фракций в промежуточной зоне доменной печи составляет более 60 % [7]. При исследовании работы газа на одной из доменных печей завода им.

Ильича, было установлено, что в зонах повышенного скопления рудной части шихты, восстановление оксидов железа завершается лишь в горне [8]. Протекание процессов восстановления по высоте шахты, в том числе и в резервной зоне по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ послужило основанием автору утверждать, что само название этой зоны – «резервная» – принципиально неверно [9]. Но, как было показано выше, уже само присутствие FeO в железорудных материалах в этой зоне является резервом для интенсификации процессов восстановления и освобождения горна доменной печи от затрат углерода кокса и теплоты на прямое восстановление.

Одним из путей активизации восстановительного процесса в химически резервной зоне может быть развитие комплексного газовой–углетермического восстановления оксидов железа [10, 11]. При газовом восстановлении железорудных материалов (окатышей, агломерата) их внутренние объемы не принимают участия в реакциях восстановления из–за топохимического характера процесса.

На определенной стадии процесса восстановления в центре куска еще находятся оксиды железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) нетронутые восстановлением, а снаружи металлическое железо. Транспорт газа по законам Кнудсеновской диффузии, т.е. по каналам, диаметр которых меньше длины свободного пробега молекул, усложняется. В зонах доменной печи с высокой температурой, где появляется утолщенный слой металлического железа, процесс восстановления лимитируется диффузией газа–восстановителя. В этих же зонах при определенной концентрации тонкоизмельченного твердого топлива, например, в окатыше может развиваться процесс углетермического восстановления. Реакции в объеме куска между углеродом и оксидами железа инициируют прямое восстановление. Образовавшийся газообразный продукт (CO) служит исходным реагентом для восстановления оксидов железа с образованием (CO_2), а последний взаимодействуя с углеродом (C), генерирует восстановительный газ (CO).

Реализация этих процессов, включающих углетермическое и газовой–углетермическое восстановление при умеренных температурах [12, 13] позволит интенсифицировать процесс восстановления в шахте доменной печи и, особенно в промежуточной зоне, где ощущается недостаток газового потока.

Загрузка в эту зону самовосстанавливающихся окатышей (окатыши, содержащие тонкоизмельченный углерод) позволит интенсифицировать процесс восстановления железорудных материалов в зоне умеренных температур и, таким образом, использовать резервы химически “резервной зоны доменной печи” для восстановления оксидов железа до металлического железа. Это могут быть термически упрочнённые железорудные материалы, содержащие углерод, а также железорудные материалы в смеси с углеродом в виде окатышей или брикетов полученных низкотемпературным упрочнением.

Впервые производство углеродсодержащих самовосстанавливающихся окатышей было осуществлено на опытной фабрике окомкования Центрального горно-обогатительного комбината. Произведенные окатыши были использованы для выплавки литейного чугуна на Константиновском металлургическом заводе.[14]. Самовосстанавливающиеся окатыши характеризовались следующими показателями качества: основность 0,26 – 0,32; содержание Feоб 62,5 – 63,3%; FeO – 28,8 – 31,3%; Feмет – 2,3%; содержание мелочи – 3,0%; индекс на удар 73,1 – 80,04%; на истирание 10,8%; содержание остаточного углерода – 1,1%.

При проведении доменной плавки на ДП–1 в шихту подавали 20 – 25% углеродсодержащих окатышей вместо окатышей Полтавского ГОКа. Результаты доменной плавки сравнивали с доопытным и послеопытным периодами. Прирост производства чугуна составил 11,1 – 8,7%; расход кокса снизился на 6,99 – 3,68%. В опытный период стабилизировалось тепловое состояние горна, улучшилось использование тепловой и химической энергии окиси углерода и водорода.

Промышленная партия окатышей с остаточным углеродом была произведена на Северном горно-обогатительном комбинате на обжиговой машине ОК–278. Опытная партия окатышей в количестве 21870 тонн была проплавлена в доменных печах завода им. Петровского.[15] Доля опытных окатышей в шихте составила от 47 до 57%.

Преимущество окатышей с остаточным углеродом по сравнению с окисленными (табл.1) заключается в их более высокой степени восстановления и металлизации. При испытаниях по ГОСТ 19575–84 степень восстановления возросла на 16%, а металлизации на 5% при степени использования углерода 67%. Аналогичные результаты получены и при испытаниях по ГОСТ 21707–76, где при полном использовании остаточного углерода степень восстановления возросла на 2,7%, а металлизации на 9,25%. Улучшение этих показателей произошло за счет развития комплексного восстановления в опытных окатышах, содержащих 0,67 углерода. Опытные окатыши содержали 10,16% монооксида железа. В период использования опытных окатышей СевГОКа степень прямого восстановления уменьшилась с 31 % до 30,6 %, что снизило расход углерода на прямое восстановление на 7 кг/т чугуна. Доменные печи № 2 и № 6 работали на углеродсодержащих окатышах в течение 8 суток, что позволило достичь устойчивого режима доменной плавки. Так изменение приведенного расхода кокса по печи № 2 составило 6 кг/т чугуна, а по печи № 6 – 14 кг/т чугуна.

В развитие работ по производству самовосстанавливающихся окатышей на ОАО «Томаковский ЗКГ» разработана технология производства безобжиговых самовосстанавливающихся окатышей. Технология включает приём, складирование, усреднение, дозирование компонентов шихты и связующего в заданном соотношении. Исходные материалы подсушива-

ются до влажности 8–10 %, пропускаются через вальцы для разрушения комков, добавляется 9–11 % (по массе) цемента.

Таблица 1. Metallургические свойства самовосстанавливающихся окатышей.

Вид испытания	Показатели	Окатыши			
		Окисленные		Самовосстанавливающиеся	
		Агло-чаша	Промыш-ленные	Агло-чаша	Промыш-ленные
ГОСТ 19575–84	Химический состав: % Fe	59,22	59,27	62,64	59,48
	FeO	1,60	1,20	39,67	10,16
	C	–	–	1,13	0,76
	S	0,045	–	0,118	–
	Основность CaO: SiO ₂	0,65	0,63	0,52	0,54
	Сопротивление сжатию, кг/ок		217	182	118
	Истираемость, %	10,8	10,8	17,6	23,5
	Удар, %	81,8	79,4	69,5	43,0
	Пористость, %	30,48	–	38,01	–
	Истираемость, %	4,4	4,9	10,3	13,3
	Степень восстановления, %	38,74	39,57	32,83	53,06
	Степень металлизации, %	15,61	16,34	19,81	35,76
ГОСТ 21707–76 21707–76	Усадка слоя, %	29,5	31,0	51,5	41,0
	Перепад давления, Па	52	50	804	240
	Выход спека, %	36,5	38,5	51,6	43,6
	Степень восстановления, %	66,92	69,17	67,14	74,73
	Степень металлизации, %	52,01	55,29	60,65	65,51
Высоко-темпера-турные	Температура начала фильтрации жидких фаз, °C	1330	1330	1370	1385
	Температура максимальной фильтрации, °C	1530	1530	1480	1460
	Содержание FeO в первичном шлаке, %	48,6	48,6	29,9	35,6

Полученная шихта смешивается в двухвальном смесителе и направляется в чашевый окомкователь размером 5,5 м для получения окатышей размером 12–20 мм. Сырые окатыши разгружаются на склад, где выдерживаются до достижения прочности 30–40 кг/окатыш. После этого окатыши разрыхляются путём перегрузки с целью предотвращения их слипания. В дальнейшем они остаются на складе в течение 25–30 суток для набора прочности в среднем 100–150 кг/окатыш в зависимости от размера. Перед отгрузки потребителям окатыши подвергаются грохочению. Содержание класса –5 мм в готовой продукции не превышает 5,0 %.

Исследовали восстановимость самовосстанавливающихся гранул и их прочность после восстановления.

Восстановление производили в трубчатой печи в интервале температур 500 – 1100⁰С, в токе водорода (500см³/мин). Проба в аргоне помещалась в газопроницаемую корзинку из нержавеющей стали и нагревалась температуры опыта. Затем её восстанавливали в токе водорода в течение 30 мин. После этого пробу охлаждали в токе аргона. Прочность восстановленных гранул определяли по сопротивлению сжатию. Степень восстановления оценивали по потере массы.

Экспериментальные данные представлены в табл.2.

Таблица 2. Экспериментальные данные по восстановлению и определению прочности восстановленных гранул

№ п/п	Условия		Потеря массы, г				Сопротивление	
	t, ⁰ С	Масса навески, г	Суммарная	За время прогрева до t ⁰ С опыта	За время восст. в изотермическом режиме	За время восстановления в собственным углеродом	Гранул Н/гр	Окисленных окатышей из магнетитового концентрата, Ц/ок.
1.	500	15,6540	0,762 2	0,352 (18 мин)*	0,410 (30 мин)*	–	1800	2000
2.	700	14,9085	3,447 0	0,577 (25 мин)*	2,870 (30 мин)*	–	150– 200	20–50
3.	900	– 16,9760	4,933 5	2,402 (31,5 мин)*	2,531 (30 мин)	1,506	450	20–50
4.	110 0	15,8815	4,612 0	4,548 (56 мин)*	0,064 (6 мин)*	3,580 (t=700– 1100 ⁰ С) 3,516 от 700 до 920 ⁰	600	Н.Д.

* – время восстановления в указанном режиме.

Химический состав гранул в сравнении с агломератом (ЮГОК) приведён в табл.3.

Таблица 3. Химический состав исходных материалов

	Fe _{об}	Fe O	SiO ₂	CaO	MgO	C	основ- ность
Агломерат (ЮГОК)	54,11	11,8	9,85	12,1	0,48	–	1,23
Самовосстанавливающиеся гранулы	42,72	–	8,82	13,96	0,65	6,5	1,58

С целью моделирования условий восстановления безобжиговых самовосстанавливающихся окатышей в зоне умеренных температур шахты доменной печи была произведена опытная партия таких окатышей из отходов металлургического производства и была восстановлена во вращающейся трубочатой печи.

Шихта из смеси доменных и конвертерных шламов с добавками окалины прокатного производства, содержащая 50–52 % Fe₂O₃, 20–30 % FeO, 12–18 % C, основностью 1,65 и влажностью 10–12 % (после подсушки), дозируется, смешивается в двухвалковом смесителе после добавки цемента 4–6 %, пропускается через вальцы для разрушения комков и направляется в чашевый окомкователь диаметром 5,5 м для получения окатышей размером 10–20 мм. После окомкования окатыши разгружаются на склад, где выдерживаются 5–7 суток для набора прочности 30–40 кг/ок. По предварительным данным эта прочность достаточна для подачи окатышей во вращающуюся печь (L = 36 м), где происходит восстановительный обжиг за счёт углерода, содержащегося в окатышах.

Обогрев печи осуществляется природным газом. При прохождении окатышей в печи от загрузки (tн = 350–400°C) до разгрузки (1060–1080 °C) происходит восстановление оксидов железа с выделением CO, который дожигается над слоем в токе вторичного воздуха. Восстановленный цинк возгоняется, окисляется и в виде белого дыма удаляется с отходящими газами. После обжига окатыши охлаждаются до 60°C в барабанном охладителе и из них формируется штабель высотой не более 1 м для предотвращения самовозгорания при вторичном окислении металлического железа.

Химический состав металлизированных окатышей приведен ниже (%)

Fe _{общ}	FeO	Fe _{мет}	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C	S	Zn	Осн
57,0	20,9	21,2	15,7	9,5	0,5	1,65	27,9	0,2	0,13	0,03	1,65

Физико–механические характеристики окатышей (испытания в стандартном барабане): прочность на удар – 80,4% (фракция +5 мм), истирание –12,1% (фракция –0,5 мм).

Гранулометрический состав:

мм	+40	40–20	20–10	10–5	–5
%	2,0	8,5	55,5	24,2	9,8

Сопrotивление сжатию: от 80 кг/ок. (крупность 10 мм) до 120 кг/ок. (крупность 15 мм).

Восстановимость окатышей в сравнении с агломератом определяли при 1000°C в токе водорода (600 см³/мин). Степень металлизации исходных окатышей – 37,17%. Количество кислорода, связанного с оксидами железа – 13,01 %.

Проба	Навеска, г	Степень восстановления, %	Время восстановления, мин
Метализованные окатыши	12,3	95	30
Агломерат	11,3	88	60

Восстановление окатышей протекало быстро и фактически закончилось за 25 минут, изменение массы в последние 25 минут было незначительным. В процессе восстановления образцы не разбухали, не растрескивались и не разрушались после восстановления.

Было произведено более 4000 тонн металлизированных окатышей. Анализ процесса восстановления показал, что в интервале температур до 1100 °C развивается углетермическое восстановление с образованием металлического железа. Степень металлизации составила 37,5 %.

С учётом восстановительной способности газового потока следует ожидать существенного улучшения процессов восстановления в промежуточной зоне доменной печи при использовании безобжиговых самовосстанавливающихся окатышей. С использованием таких окатышей была проведена доменная плавка.

В таблице 4 представлены сравнения показателей работы доменной печи №2 (ДМЗ) в опытном и базовом периодах. Печь работала с вдуванием в горн ПУТ, приготовленного из смесей углей марок “Т” и “Г” в соотношении 67 % и 33 % соответственно.

На печи был установлен и оставался неизменным следующий технологический режим плавки: расход ПУТ – 17 т/час, расход O₂ – 8000 м³/час, температура дутья – 1070 °C.

Эти параметры комбинированного дутья обеспечивали уровень теоретической температуры горения 2140–2145 °C

С 1 по 22 июня основной системой загрузки была система АККО. В периоды неровного хода печи (периодически наблюдались провалы шомполов) для стабилизации хода печи устанавливалась менее «жесткая» система загрузки КАОК. С 23 июня на печи была установлена цикличная система загрузки: 4пАККО + 1пККАО.

Весь июнь на печи использовался кокс марки «Премиум» производства ЗАО «Макеевкокс».

В период опытных плавков на печи проводились испытания ПУТ приготовленного из низкосольных углей. При сравнительном анализе работы печи (табл.4) это отличие в содержании золы в ПУТ учтено отдельной статьей. Приведенные значения расхода кокса и производительности печи

рассчитывали с использованием коэффициентов пофакторного анализа, содержащихся в заводской технологической инструкции. Производительность печи в базовом периоде приводили к условиям опытного периода.

Таблица 4. Сравнительные показатели работы печи в опытном и базовом периодах

Показатели	База	Опыт	Разность О–Б, +/-	ΔК, кг/т	ΔП, т/сут
Продолжительность, сут	11	16	–	–	–
Простои, %	0	2,56	+2,56	+4,7	–89,8
Тихий хол	0	10,2	+0,2	+0,3	–4,0
Производительность, т/сут	2338	2217	–121	–	–
Расход кокса сухого, кг/т	368	359	–9	–	–
Расход ПУТ, кг/т	174	172	–2	+1,7	–
Температура дутья, °С	1068	1061	–7	+0,8	–4,9
Содержание кислорода, %	25,8	25,5	–0,3	–0,3	–14,7
Выход шлака, кг/т	384	390	+6	+0,8	–8,4
Давление под колошником, КПа	128	122	–6	+0,4	–14,0
Расход ЖРС:					
Окатыши СевГОК, кг/т	916	888	–28	–	–
Агломерат ЮГОК, кг/т	595	518	–77	–	–
Руда железная, кг/т	1	0	–1	–	–
Самовосстанавливающиеся гра- нулы, кг/т	0	135	+ 135	–	–
Всего:	1512	1541	+29	–	–
Расход известняка, кг/т	152	145	–7	–1,3	+8,2
Содержание золы в ПУТ, %	8,5	7,1	–1,4	–2,0	+12,3
Состав чугуна:					
Si, %	0,68	0,66	–0,02	–0,9	+5,6
Mn, %	0,15	0,15	0	0	0
S, %	0,032	0,038	+0,006	–2,2	+ 14,0
Приведённый расход кокса, кг/т	370	359	–11	+2,0	–
Приведённая производитель-	2242	2217	–25	–	–95,7

В шихте самовосстанавливающиеся окатыши заменяют железорудное сырьё (в нашем случае он вводился в состав подачи в основном вместо агломерата), флюсы (т. к. он содержит СаО). Экономия кокса при использовании опытных окатышей складывается из двух статей:

– экономия от снижения расхода флюсов;

– экономия от прихода в печь дополнительного углерода, который входит в состав окатышей.

Экономия кокса в опытном периоде от снижения расхода флюсов учтена отдельной статьёй. Количество углерода, вносимого в доменную печь окатышами, составляет 8,8 кг/ т чугуна. Приведенные снижение расхода кокса составило 11,0 кг/ т чугуна (9,74 кг С/т чугуна). Коэффициенты замены углерода кокса углеродом окатышей составляет 1,11.

Полученная экономия кокса хорошо коррелируется с теоретическим анализом влияния содержания углерода в самовосстанавливающихся окатышах на расход кокса. Снижение расхода кокса обусловлено интенсификацией процессов восстановления в химически резервной зоне доменной печи за счёт развития комплексного восстановления.

Выводы

1. Приведено теоретическое и экспериментальное обоснование эффективности комплексного восстановления окатышей в резервной зоне доменной печи. Этот эффект реализуется за счёт ввода в шихту самовосстанавливающихся обожженных окатышей, содержащих в своём составе углерод, который в количестве 1,6–1,9 % обеспечивает степень металлизации шихты на 6 %.

2. В промышленных масштабах разработана технология производства безобжиговых самовосстанавливающихся окатышей на цементной связке, содержащих 6,5–10,5 % углерода. По металлургическим свойствам новый вид окучкованного сырья удовлетворяет требованиям доменной плавки и существенно активизирует работу химически резервной зоны доменной печи

3. Отработана технология доменной плавки с использованием 135 – 220 кг/т ч чугуна нового вида сырья в условиях вдувания пылеугольного топлива. Коэффициент замены углерода кокса углеродом самовосстанавливающихся окатышей составил 1,11.

1. *Интенсификация* производства и улучшение качества окатышей. / Ю.С.Юсфин, Н.Ф.Пашков, Л.К.Антоненко и др. – М.: Металлургия, 1994. – 240с.
2. *Писи Дж.Г., Давенпорт В.Г.* Доменный процесс. Теория и практика: Пер. с англ. / Под. ред. Карабасова Ю.С. – М.: Металлургия, 1984. – 142с.
3. *Некрасов З.И., Покрышкин В.Л., Бузовера М.Т.* // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 1968. – № 4. – С.3–12.
4. *Некрасов З.И., Бузовера М.Т.* // Сталь. – 1969. – №2. – С.110–115.
5. *Некрасов З.И., Москалина Ф.Н., Можаренко Н.М.* // Металлургия чугуна. Сб.н.тр. – МЧМ СССР. – М.: Металлургия, 1973. – № 1. – С.56–69.
6. *Бялош Л.А., Котов А.П.* // Сталь. – 1969. – № 12. – С.1075–1081.
7. *Гиммельфарб А.А. Котов К.И.* Процессы восстановления и шлакообразования в доменных печах. – М.: Металлургия, 1982. – 328с.
8. *Бугаёв К.М.* // Металлургическая и горнорудная промышленность.— 1968. – № 1. – С.4–8.

9. *Бугаёв К.М.* // Познание процессов доменной плавки. / Под редакцией чл.–корр. НАН Украины, д.т.н., проф., Большакова В.И., д.т.н., проф. Товаровского И.Г. – Днепропетровск: Пороги, 2006. – 439. – С.190–206).
10. *Симонов В.К., Руденко Л.Н.* Кинетика раздельного и комплексного восстановления железорудных материалов газами и твердым углем. // Интенсификация восстановительных процессов. Диффузионно–химические аспекты. Под ред. И.С. Куликова. – М.: Наука, 1980. – С.36–51.
11. *Некоторые кинетические закономерности газовой–углеродистой восстановления железорудных материалов* / В.К.Симонов, Т.Е.Нижегородова, Л.Н.Руденко, В.И.Власенко // Научные труды МИСИС. – 1983. – № 149. – С.13–24.
12. *Некрасов З.И., Нижегородов Б.А., Маймур Б.К.* Исследование процессов восстановления железорудных брикетов горячего прессования комбинированным восстановлением // Физикохимия прямого получения железа / Под ред. С.Т. Ростовцева. – М.: Наука, 1977. – С. 37–41.
13. *Ванюкова Н.Д.* // Теория и практика металлургии. – 1998. – № 2. – С. 28–31.
14. *Ковалёв Д.А., Ванюкова Н.Д., Гогенко О.А.* //Проблемы металлургического производства (Респ. межвед. научно–техн. сб.) – № 104. – 1991. – С.70–73.
15. *Ковалёв Д.А., Ванюкова Н.Д., Журавлёв Ф.М. и др.* // Сталь. – 1999. – № 8. – С.4–9.

Сведения об авторах:

Ковалев Дмитрий Арсентьевич, докт.техн. наук, профессор кафедры металлургии чугуна Национальной металлургической академии Украины

Ванюкова Н.Д., докт.техн. наук, профессор кафедры металлургии чугуна Национальной металлургической академии Украины