

**ЛХАМСУРЭН Мунхтуул**

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ  
МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МОНГОЛИИ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЯ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Научный руководитель доктор технических наук, доцент  
Амдур Алексей Миронович

Официальные оппоненты: Кашин Виктор Васильевич,  
доктор технических наук, старший научный  
сотрудник,  
ФГБУН Институт металлургии Уральского  
отделения Российской академии наук, старший  
научный сотрудник лаборатории пирометаллургии  
черных металлов

Кобелев Владимир Андреевич,  
кандидат технических наук,  
ОАО «Уральский институт металлов»,  
исполнительный директор НИЦ подготовки сырья и  
рудотермических процессов

Ведущая организация ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «01» марта 2013 года в 13<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета  
Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу:  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке  
Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан «18» января 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор технических наук

Дмитриев А.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

**Актуальность работы.** Производство металлизированного сырья в мире из-за его известных преимуществ продолжает расти. При этом опережающими темпами развиваются технологии металлизации (SL/RN, Tisco и др.), использующие в качестве восстановителя уголь. Их доля в мировом производстве превысила 26%. В настоящее время в Монголии нет производства чугуна, а производство стали начато на одном предприятии в небольших объемах. Создание черной металлургии — важная государственная задача и научно—техническая проблема. Исходя из имеющихся ресурсов, необходимо развивать бескоксую схему производства стали, минуя доменный передел, которая является наиболее высокотехнологичной. Ее основной элемент—получение металлизированного продукта. В качестве восстановителя следует использовать местные угли, так как в стране нет разведанных запасов природного газа. В России, также имеющей большие запасы бурых и каменных углей, технология металлизации с использованием угля в качестве восстановителя в настоящее время не реализована в промышленных условиях. Аналогичная проблема существует и при переработке пылей и шламов. Информация о свойствах углей необходима при реализации технологии вдувания пылеугольного топлива в доменные печи, которая широко используется в мире.

Таким образом, разработка физико-химических основ технологии металлизации железорудного сырья с использованием угольных добавок полностью отвечает мировым тенденциям развития металлургии на основе энергосберегающих технических решений.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (номера контрактов 16.740.11.0034, 14.740.11.0047); совместного проекта Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (номер проекта 11-08-92207-Монг\_а); Программы поддержки научно-исследовательской работы молодых ученых вузов России корпорацией Carl Zeiss AG (номер гранта УРГГУ1/11 КЦ) и соответствует госбюджетной тематике УГГУ (проект Г-8).

**Цель работы:** Разработка физико-химических основ технологии металлизации железорудных концентратов Монголии с использованием угля.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- обосновать выбор угля как восстановителя, оптимизировать температуру процесса, время выдержки и содержание угля для получения продукта достаточной прочности;

- исследовать влияние содержания железа в концентрате на параметры его восстановления;

- проанализировать фазовый состав восстановленного железа;

- исследовать поведение серы при восстановлении железорудных концентратов углем;

- установить роль продуктов термической деструкции угля в процессах восстановления и науглероживания металла;

- установить причины высокой восстановительной активности сажистого углерода—продукта реакции Будуара.

**Научная новизна:** Проведены комплексные исследования кинетики восстановления монгольских магнетитовых концентратов различными типами углей монгольских месторождений, результаты которых позволили установить возможность получения металлизированного продукта, пригодного для выплавки стали в дуговых сталеплавильных печах. Показано, что восстановление при высоких степенях металлизации контролируется стадией твердофазной диффузии через плотную пленку железа, окружающую вюстит. Получено кинетическое уравнение, которое связывает степень восстановления со временем в процессе нагрева при металлизации магнетитового концентрата углем.

Получены новые экспериментальные данные по поведению серы при восстановлении железорудных концентратов углем.

Установлена роль летучих компонентов угля - продуктов его термической деструкции в восстановлении оксидов железа из железорудных концентратов.

Экспериментально установлено, что увеличение исходного содержания железа в концентрате приводит к росту степени его восстановления углем по линейному

закону. Показано, что частицы сажистого углерода, полученного по реакции Будуара, имеют сложную ажурную структуру, включающую глобулярные аморфные и графитизированные кристаллические элементы, соединенные перемычками, размеры которых находятся в нанометровом диапазоне. Следствием высокодисперсной и аморфной структуры сажистого углерода является повышение энергии Гиббса и высокая кинетическая активность.

**Достоверность и обоснованность** результатов работы обеспечиваются проведением большого числа экспериментов на современном оборудовании, подтверждаются корреляционным и регрессионным анализами, удовлетворительной сходимостью результатов теоретических, лабораторных и промышленных исследований.

**Практическая значимость.** Полученные результаты используются на заводе «Хух ган», Монголия, производящем металлизированное сырье путем восстановления магнетитовых концентратов углем, и необходимы для технологий вдувания пылеугольного топлива в доменные печи и частичной замены кокса углем для экономии энергоресурсов.

**Методики исследования.** В работе использованы современные методики проведения экспериментов и обработки данных: дифференциальный сканирующий калориметр STA 449C Jupiter, оборудованный масс-спектрометром QMG 230, оптический микроскоп Axiophot 2, сканирующий электронный микроскоп EVO-40, 4-точечный метод БЭТ, печи сопротивления ПВК-1,4-8, корреляционный и регрессионный анализы результатов в пакете Excel.

**На защиту выносятся:**

- результаты исследований кинетики восстановления монгольских магнетитовых концентратов различными марками углей монгольских месторождений;
- результаты экспериментального исследования влияния исходного содержания железа в концентрате на скорость его восстановления углем;
- результаты изучения роли термической деструкции угля в процессе восстановления железа и ее математическое описание;

- результаты экспериментального изучения структуры сажистого углерода-продукта реакции Будуара и основанные на этом теоретические заключения о его высокой реакционной способности.

**Апробация.** Результаты работы представлены на всероссийских и международных конференциях: XIV междунар. конф. «Современные проблемы электрометаллургии стали», Челябинск, 2010; XX рос. молодежной науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2010; всерос. науч. конф. «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 2011; междунар. науч. – практ. конф. «Уральская горная школа - регионам». Екатеринбург, 2011; XVII Междунар. науч.- техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 2012.

**Личный вклад автора** заключается в постановке задачи исследования, планировании и проведении экспериментов, анализе и обработке полученных результатов.

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных работах, в том числе 5 в журналах, рекомендованных ВАК, 3 тезисах докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения. Материал изложен на 140 страницах, содержит 48 рисунков, 20 таблиц. Список литературы включает 111 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы.

**В первой главе** рассмотрены развитие представлений о процессах восстановления железорудных концентратов и характеристики металлизированных продуктов. Показано, что, исходя из имеющихся ресурсов, в Монголии следует развивать бескоксую схему производства стали.

**Во второй главе** представлены результаты изучения углетермического восстановления железорудных концентратов Монголии.

Исследована металлизация магнетитового концентрата, полученного из руд самого крупного месторождения Монголии—Тамирского, методом мокрой магнитной сепарации, с 61,8 - 63,43 % Fe бурым (77,0 % углерода, содержание летучих на сухое беззольное топливо -  $V^{daf} = 36,88\%$ ) и тощим каменным углем (85,0 % углерода и  $V^{daf} = 8,76\%$ ), (оба угля монгольских месторождений).

Результаты опытов показали, что восстановительная способность бурого угля намного выше, чем тощего, (табл. 1).

Это, вероятно, связано с тем, что с ростом степени метаморфизма угля увеличиваются размеры углеродных сеток и количество активных концевых атомов углерода уменьшается. Кроме того, удельная поверхность бурого угля, определенная по 4-точечному методу БЭТ приборе СОРБИ N 4.1, в 20 раз больше, чем у тощего для одинаковых фракций.

Таблица 1— Степень металлизации, %, при восстановлении магнетитового концентрата бурым и тощим каменным углем при температуре 1000 °С,  $C/C_{ст} = 1$

Наименование угля	Время восстановления, мин		
	30	50	90
Бурый уголь	94,3	96,3	98,6
Тощий уголь	29,6	47,6	61,7

Основным технологическим параметром при получении металлизированного продукта является температура процесса. Как следует из рис. 1, рост температуры выше 1000 °С не приводит к существенному увеличению степени металлизации. Это связано с развитием спекания пористого металлического каркаса и, как следствие, к росту диффузионных затруднений при восстановлении железа. Прочность восстановленных брикетов резко возрастает при  $T > 1000$  °С. Таким образом, для данных железорудных концентратов и угля температура обжига должна быть не ниже 1000 °С и выбираться с учетом достижения необходимой прочности брикета.

Содержание углерода в композициях уголь - железорудный концентрат в пересчете на сухую беззольную массу угля, отнесенное к стехиометрическому  $C_{ст}$ , с

точки зрения полноты восстановления железа нецелесообразно повышать выше стехиометрии (рис. 2), так как это не влечет за собой рост степени металлизации.

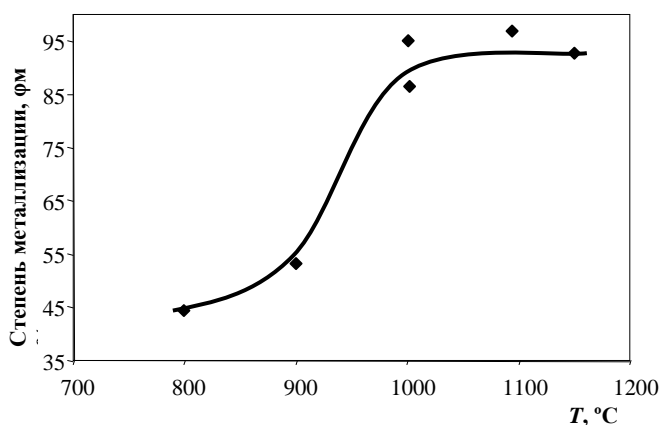


Рисунок 1 - Зависимость степени металлизации от температуры при восстановлении магнетитового концентрата бурым углем при выдержке 60 мин,  $C/C_{ст}=1$

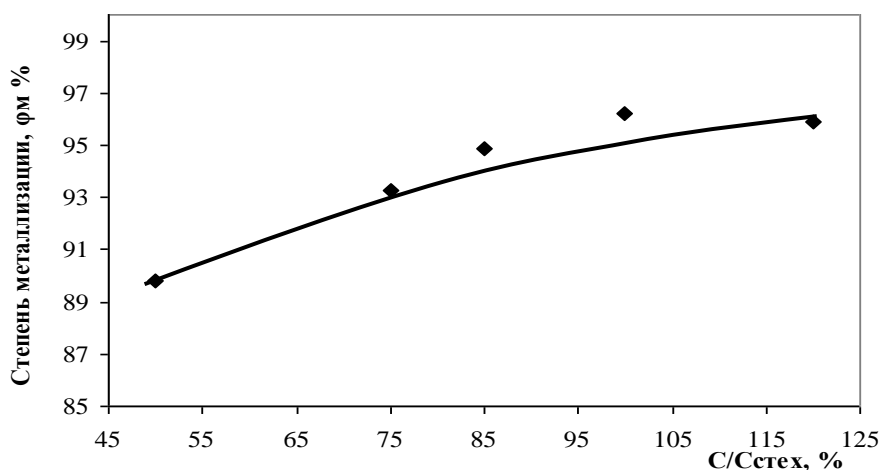


Рисунок 2 — Зависимость степени металлизации от содержания углерода:  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выдержка 60 мин

Изучение фазового состава металлизированных материалов из магнетитового концентрата показало, что в образцах со степенью металлизации  $\phi_m = 91,1-94,6\%$ , восстановленных при температурах  $1000-1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , присутствует металлическое железо и вюстит с мелкими включениями  $\alpha\text{ Fe}$ . Силикатная фаза, находящаяся между зернами железа, дисперсна и представлена силикатами, вероятно, группы пироксенов и стеклом. При температурах восстановления  $1100-1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  металлическое железо несколько оплавлено, что свидетельствует об образовании



сплавов Fe-C с низкой температурой ликвидус. Вюстит, как и при восстановлении газом, оказывается окаймленным губчатым металлическим железом (рис. 3). Это приводит к замедлению и даже к прекращению восстановления, так как поверхность оксидов блокируются спекающимися пленками металлического железа. При образовании плотных металлических пленок массообмен между оксидом и восстановителем может осуществляться путем твердофазной диффузии через растущий слой металла. Ожидаемая для диффузионного режима связь между степенью превращения ( $\alpha = \Delta m / m_0$ ) и временем  $\tau$  ( $\alpha^2 = B \tau$ , где B— коэффициент) подтверждается при восстановлении магнетитового концентрата углем (рис. 4). При низких степенях металлизации пленки вокруг зерен магнетита еще не сформированы, полученные значения  $\alpha$  не укладываются на соответствующую прямую, реализуется иной механизм процесса. Таким образом, восстановление при высоких степенях металлизации контролируется стадией твердофазной диффузии через плотную пленку металла, окружающую вюстит.

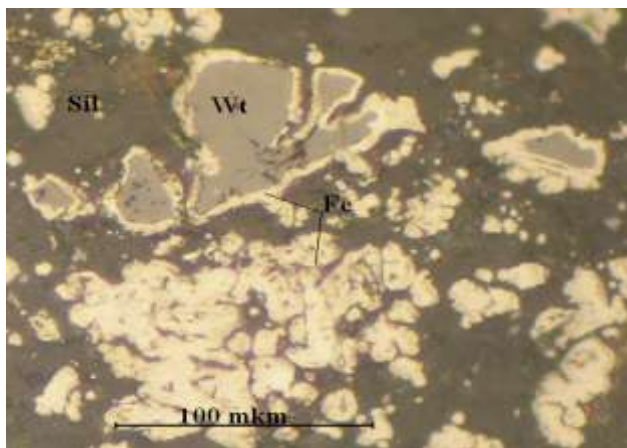


Рисунок 3 — Зерна вюстита в окаймлении металлического железа: Wt - вюстит; Fe - железо металлическое; Sil - силикаты.

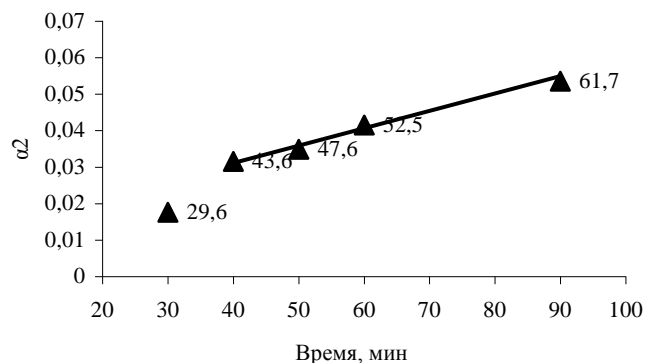


Рисунок 4— Зависимость степени превращения  $\alpha$  от времени при восстановлении тощим углем при температуре 1000 °С: цифры у точек – степень металлизации, %

В целом фазовый состав и макроструктура рассматриваемого продукта близки к металлизированным окатышам из лебединских магнетитовых суперконцентратов, восстановленных конвертированным природным газом.

Экспериментально установлено, что при восстановлении углем достигается высокая степень металлизации  $\varphi_m$  (до 96-98 %). Количество пустой породы в полученном металлизированном продукте значительно выше, чем в традиционно используемом в качестве шихты для сталеплавильных агрегатов. Это связано в

первую очередь с низким содержанием общего железа ( $Fe_{общ}$ ) в исходном концентрате. Поэтому нами изучено, как влияет степень обогащения концентрата на скорость восстановления железа.

С использованием сепаратора с бегущим магнитным полем обогащали железные руды Тамирского месторождения ( $Fe_{общ} = 41 \%$ ) и железистые кварциты Сутарского месторождения (Россия) с общим содержанием железа в руде  $Fe_{общ} = 31 \%$ , характеризующиеся весьма тонкой рудной вкрапленностью. Из сутарских руд получены суперконцентраты ( $Fe_{общ} = 69,50 \%$ ), в тамирских общее содержание железа доведено до  $Fe_{общ} = 66,65 \%$ .

Показано, что с увеличением исходного содержания железа в концентрате степень его восстановления углем растет по линейному закону (рис. 5). Это связано с тем, что увеличение  $Fe_{общ}$  в концентрате сопровождается снижением в нём содержания трудно восстанавливаемых железосодержащих силикатов. В суперконцентрате практически все железо находится в виде хорошо восстанавливаемого магнетита. Кроме того, обогащение концентрата сопровождается ростом его удельной поверхности.

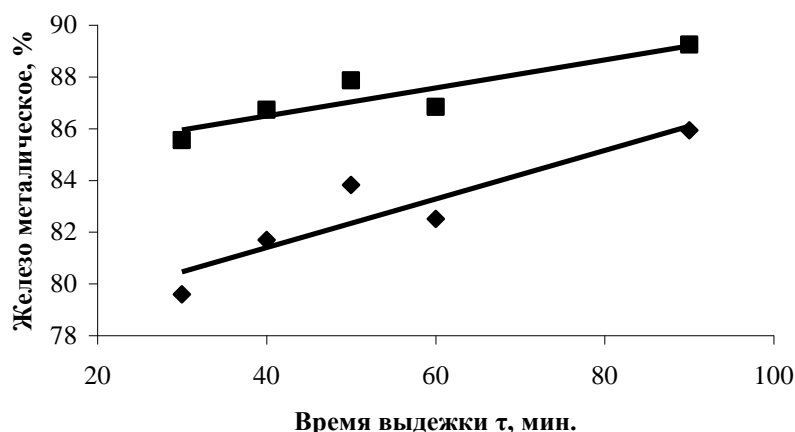


Рисунок 5 - Восстановление Тамирского концентрата бурым углём при  $1000^{\circ}C$ :  
◆- исходное содержание железа 63,43 %; ■- 66,65 %.

В результате восстановления тамирских концентратов бурым углем получено губчатое железо со степенью металлизации, превышающей 92 %, и содержанием  $FeO = 7,84-11,31 \%$ . Количество металлического Fe после восстановления суперконцентрата при  $1100^{\circ}C$  составляет 92 %.

Уголь содержит значительное количество летучих компонентов: от 4-6 % в антрацитах, 14-16 % в тощих углях и до 35-40 % в бурых. Роль продуктов термической деструкции угля в процессах восстановления железных руд и науглероживания металла мало изучена.

Согласно экспериментальным данным (табл. 2), присутствие летучих в угле повышает степень металлизации железорудного концентрата.

Таблица 2 - Влияние летучих компонентов бурого угля на степень металлизации  $\varphi_m$ , при различных температурах и выдержках

C/C <sub>ст</sub> =1, $\tau$ = 60 мин				
T, °C	800	1000	1100	1150
$\varphi_m$ , %	44,3/35,5*	94,6/93,0	96,2/92,2	92,7/87,2
C/C <sub>ст</sub> =1, T = 1000 °C				
$\tau$ , мин	30	50	60	90
$\varphi_m$ , %	94,3/82,1	96,3/91,3	94,6/93,0	98,6/95,7

\*числитель—уголь с летучими; знаменатель—уголь со специально удаленными летучими.

Для объяснения этого факта и изучения кинетики восстановления использовали дифференциальный сканирующий калориметр STA 449C Jupiter, оборудованный масс-спектрометром QMS 230. Опыты проводили в токе очищенного аргона, содержание кислорода в атмосфере печи было ниже чувствительности масс-спектрометра.

Масса образцов в виде смеси порошков угля (фракция — 0,071 мм) и концентрата (фракция — 0,045 мм) составляла 17,4-51,3 мг. Содержание углерода было близко к  $C/C_{стех} = 1$ , что обеспечивало возможность полного восстановления оксидов железа.

Для предварительного удаления летучих компонентов и влаги измельченный уголь подвергали термической обработке в токе CO<sub>2</sub> или Ar при температуре 1000 °C в течение часа.

Из рис. 6 видно, что на кривых DTG имеется несколько пиков, которые согласуются с пиками на кривых DSC. Первые два пика сопровождаются эндотермическими эффектами и связаны с удалением свободной воды (120 °С) из угля и концентрата и гигроскопической влаги, которая продолжает удаляться при

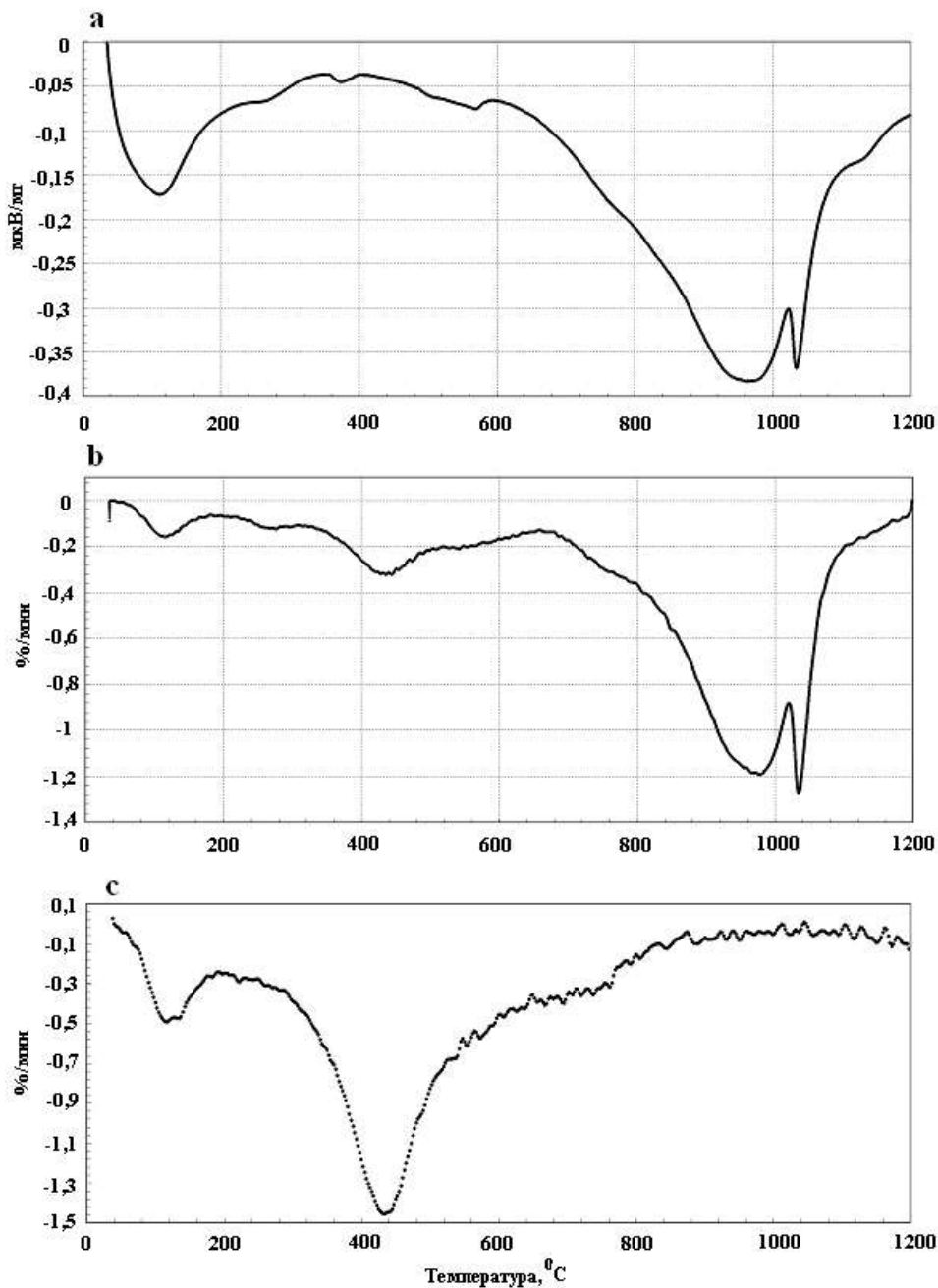


Рисунок 6 - Восстановление магнетитового концентрата бурым углем: а –кривая DSC восстановления; б - DTG восстановления; в - DTG термической деструкции угля; скорость нагрева 10 град/мин.

более высоких температурах (320 °С). Пик (440 °С), начинающийся при 360 °С и заканчивающийся при 560 °С, соответствует опытам по изучению термической

деструкции использованного угля (кривая с). Поэтому восстановление оксидов железа, начинающееся при 680 °С, происходит тогда, когда термическая деструкция угля, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов, при выбранных скоростях нагрева близка к завершению. Таким образом, летучие компоненты угля не участвуют в процессе восстановления непосредственно. Их удаление приводит к росту пористости, удельной поверхности угля и соответствующему увеличению реакционной способности. Измерения показали, что удельная поверхность угля резко возрастает с  $2,04 \pm 0,20$  до  $161,3 \pm 4,26$  м<sup>2</sup>/г после удаления летучих компонентов, то есть более чем в 80 раз. В результате максимальная скорость восстановления углем, содержащим летучие компоненты, определенная на дифференциальном сканирующем калориметре, оказывается в два раза выше, чем отожженным углем, что согласуется с данными табл. 2.

Восстановление характеризуется раздвоенными пиками на кривых скорости и кривых DSC (экстремумы при 980 °С и 1040 °С), а также раздвоенными пиками на содержании СО в газовой фазе, что свидетельствует о сложном характере процесса.

Количественное описание зависимости между степенью превращения  $\alpha$ , временем  $\tau$  и температурой  $T$  в процессе восстановления в неизотермических условиях проводили, основываясь на допущении, что неизотермическую реакцию в бесконечно малом промежутке времени можно рассматривать как изотермическую. Обобщенное кинетическое уравнение гетерогенной реакции при постоянной скорости нагрева  $dT/d\tau=a$  имеет вид:

$$\lg(f(\alpha)/T^2) \approx \lg AR/aE - E/2,3RT, \quad (1)$$

где  $A$  - предэкспоненциальный множитель;  $E$  – эффективная энергия активации;  $f(\alpha)$  – функция степени превращения  $\alpha$ , вид которой определяется механизмом процесса.

Вид функции  $f(\alpha)$  искали, строя зависимость в координатах  $\lg(f(\alpha)/T^2)-1/T$ . Если экспериментальные результаты описываются соответствующей функцией степени превращения, то в указанных координатах связь должна быть линейной. Анализировали применимость диффузионных моделей, а также уравнений, полученных для случаев, когда лимитирующим звеном является

зародышеобразование или реакция на границе раздела фаз. На основе регрессионного анализа с учетом погрешностей воспроизводимости, критерия Стьюдента и отсутствия промахов установлено, что все экспериментальные данные описываются уравнением диффузионной кинетики анти-Яндера:

$$f(\alpha) = [(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2 = K_{A-Я} \tau, \quad (2)$$

где  $K_{A-Я}$  - константа скорости.

Важной задачей является регулирование содержания углерода в губчатом железе, в том числе получение высокоуглеродистого продукта в целях замены при выплавке стали загрязняющего металл коксового орешка и дорогостоящих отходов электродного производства. Содержание углерода в восстановленном железе приведено на рис. 7. Как следует из этих результатов, оно не зависит от того, содержит уголь летучие компоненты или нет, поскольку их выделение завершается раньше появления металлического железа. Таким образом, продукты термической деструкции угля практически не участвуют в науглероживании губчатого железа.

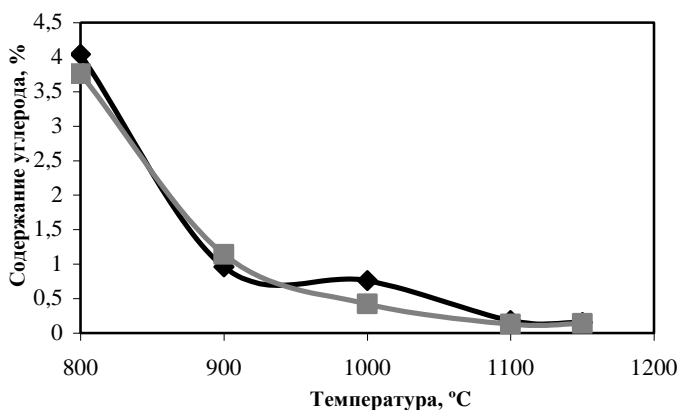


Рисунок 7—Зависимость содержания углерода в восстановленных образцах от температуры при выдержке 60 мин,  $C/C_{ст}=1$ :  $\blacklozenge$ - с летучими,  $\blacksquare$  - без летучих

Исследованы закономерности поведения серы на примере металлизации магнетитового железорудного концентрата Тамирского месторождения бурый углем. Провели термодинамический анализ возможных реакций с участием серы.

Экспериментальное изучение удаления серы при металлизации железорудных концентратов углем показало, что этот процесс затруднен из—за ее поглощения восстановленным железом и адсорбции серосодержащих газов.

**В третьей главе** приведены результаты изучения термической деструкции угля. С помощью дифференциального сканирующего калориметра исследовали широкий спектр углей Монголии и близких по морфологии российских углей: бурый уголь, тощие угли и антрацит.

Бурый уголь. Термическая деструкция сопровождается убылью массы и заканчивается при 800 °С. На кривой DTG присутствуют два пика скорости. Первый при 120 °С связан с испарением воды. Второй разделен (424 °С; 440 °С) и относится к термической деструкции угля. Из рисунка видно, что термическая деструкция угля сопровождается как экзо-, так и эндотермическими эффектами. Это согласуется со сложным характером процесса. В составе газовой фазы присутствуют метан CH<sub>4</sub> и аммиак NH<sub>3</sub>, максимальное содержание которых относится к температуре 525 °С. Максимум CO<sub>2</sub> приходится на температуру 400 °С. СО имеет два максимума: 450 °С и 700 °С. При температуре 725 °С максимальное значение имеет и содержание H<sub>2</sub>. Вода присутствует в газовой фазе вплоть до 1000 °С и имеет экстремумы при 100 °С и 400 °С. Вероятно, при высоких температурах речь идет об образовании пирогенной воды - продукта синтеза водородных радикалов и гидроксо- групп при термическом разложении макромолекул угля в процессе нагрева.

Тощие угли. Результаты исследования термической деструкции угля Красногорского разреза показали, что процесс также близок к завершению при 1000 °С. Однако выделение летучих компонентов начинается позже, чем у бурого угля (при 425 °С против 300 °С). Кривые DTG в области деструкции имеют 2 максимума (при 475 °С и 700 °С). Максимальная абсолютная скорость убыли массы значительно меньше и составляет 0,55 %/мин против 1,48 %/мин у бурого угля. Содержание CH<sub>4</sub> имеет максимум при 575 °С, наличие NH<sub>3</sub> не установлено. Содержание CO<sub>2</sub> имеет два максимума: при 450 °С и 700 °С; содержание СО — 1 максимум при 700 °С. Эти температуры близки к экстремумам на DTG. Содержание водорода максимально при 800 °С. Вода при высоких температурах не выявлена.

У угля шахты «Краснокаменская» выделение летучих компонентов начинается при 400 °С и имеет один максимум скорости на кривой DTG при 550 °С. Максимальная абсолютная скорость убыли массы меньше, чем у угля

Красногорского разреза – 0,32 %/мин. Содержание  $\text{CH}_4$  имеет максимум также при 575 °С. Содержание  $\text{CO}_2$  имеет один максимум при 475 °С. Наличие  $\text{CO}$  и  $\text{NH}_3$  не установлено. Эти температуры близки к экстремумам на DTG. Содержание водорода максимально при 775 °С. Вода при высоких температурах не выявлена.

Антрацит. Выделение летучих компонентов начинается при 450 °С, наблюдается один максимум скорости при 600 °С. Интенсивное выделение метановых углеводородов относится к диапазону 440-500 °С, а содержание в газе  $\text{CO}_2$  постепенно снижается. При 580 °С в составе газа начинает преобладать водород. Выше этой температуры содержание водорода возрастает, а содержание метана сокращается. Вода присутствует вплоть до окончания процесса.

Влияние размера частиц. Как следует из сопоставления результатов опытов, увеличение крупности с 0,5 мм до 1,4 – 0,5 мм увеличивает максимальную скорость процесса до 0,73 %/мин (против 0,55 %/мин) и несколько смещает 1-й пик DTG в сторону высоких температур. У краснокаменского угля изменений на кривых DTG в области термической деструкции практически нет. Однако скорость удаления влаги оказалась выше. В составе продуктов большие изменения не выявлены.

Перечисленные факты свидетельствуют о сложности процесса, о влиянии на него структуры макромолекул угля, которая, вероятно, зависит от измельчения, и о том, что термическая деструкция углей различных месторождений имеет свои особенности. Это необходимо учитывать при выборе гранулометрического состава угля как для металлизации, так и при других вариантах их использования в металлургических агрегатах.

По методике, приведенной выше, получены кинетические уравнения термической деструкции.

Значительное количество летучих в углях, используемых в металлургических агрегатах, требует оценки потерь тепла с выделяющимися при термической деструкции газами ( $Q_1$ ) и потерь тепла из-за химической неполноты их сгорания ( $Q_2$ ), которая возможна на основе полученных данных о составе газовой фазы.

Расчет  $Q_1$ ,  $Q_2$  показал, что для тощих углей со средним содержанием летучих, равным 14 %, эти величины составляют 1,3 % и 0,13 % от низшей теплоты



сгорания, равной около 36500 кДж/кг. Таким образом, потери тепла, связанные с наличием летучих компонентов в углях, незначительны.

**В четвертой главе** рассмотрена связь структуры сажистого углерода с его активностью.

Роль сажистого углерода особенно велика в бескоксовой металлургии. Содержание углерода в металлизированных материалах должно соответствовать марке выплавляемой стали. Его регулируют, насыщая губчатое железо сажистым углеродом в зоне охлаждения шахтных печей.

Рассмотрим экспериментальные результаты изучения структуры сажистого углерода, полученного нами по реакции Будуара  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ .

Исследование структуры частиц проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO 40. Размеры порошинок сажистого углерода находятся в диапазоне 50-100 мкм. Сами порошинки сложны по строению (рис. 8). Кроме того, как показали опыты, их структура сильно зависит от условий эксперимента. По фотографиям видно, что сажистый углерод образует, в частности, глобулы, размер которых меняется от  $\sim 0,1$  мкм до  $\sim 3$  мкм. Глобулы находятся на чешуйчатых графитизированных поверхностях. Сажевые частицы в большинстве работ рассматриваются как глобулы. Можно предполагать, что видимые на фотографиях глобулы углерода содержат еще внутренние полости, так как углерод часто образует пористые структуры.

Глобулярная форма частиц характерна для аморфных фаз. Глобулы не являются изолированными. Они образуют мостики и перемычки между собой, толщина которых находится в нанометровом диапазоне.

Повышение термодинамической активности диспергированного вещества определяется размером наименьших частиц, в нашем случае размерами глобул и перемычек.

Аморфные вещества являются неравновесными фазами с повышенной термодинамической активностью. Повышение внутренней энергии  $U$  и энергии Гиббса  $G$  вследствие аморфизации структуры достигает величины теплоты плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$  данного вещества или величины  $RT_{\text{пл}}$ , так как при различных

изменениях состояния твердого вещества энергетическая составляющая  $\Delta U$  в изменении потенциала обычно много больше энтропийной  $T\Delta S$ . Тогда  $\Delta U \cong \Delta G \cong \Delta H_{пл} \cong RT_{пл}$ . Углерод – самое тугоплавкое из всех известных веществ,  $T_{пл} \cong 4000$  К, поэтому  $\Delta G$  весьма велико. Это фактор, увеличивающий термодинамическую активность сажистого углерода.

В результате диспергирования энергия Гиббса  $G$  увеличится на величину:

$$\Delta G = A = \sigma SV = 3\sigma M/d r, \quad (3)$$

где  $M$  - молекулярная масса,  $d$  - плотность,  $r$  – радиус частиц,  $\sigma$  - поверхностное натяжение,  $S$  - удельная поверхность,  $V$  - объем.

Давление  $P$  паров, термодинамическая активность и константы равновесия реакций  $K$ , в которых участвует дисперсное вещество, зависят от потенциала  $G$  по экспоненте и увеличатся по сравнению со значениями для массивных веществ  $P_0$ ,  $K_0$ :

$$P / P_0 = \exp(3\sigma M / d r RT); \quad (4)$$

$$K / K_0 = \exp(3\sigma M / d r RT)$$

Углерод отличается высокой величиной поверхностного натяжения  $\sigma$ . Наша оценка натяжения по формуле Стефана и другим аналогичным уравнениям дает величину  $\sigma = 6$  Дж/м<sup>2</sup> (примерно в 3 раза больше, чем у железа).

Константы равновесия реакций металлизации типа  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ , газификации и других реакций с участием сажистого углерода с уменьшением размера  $r$  возрастают по экспоненте (4).

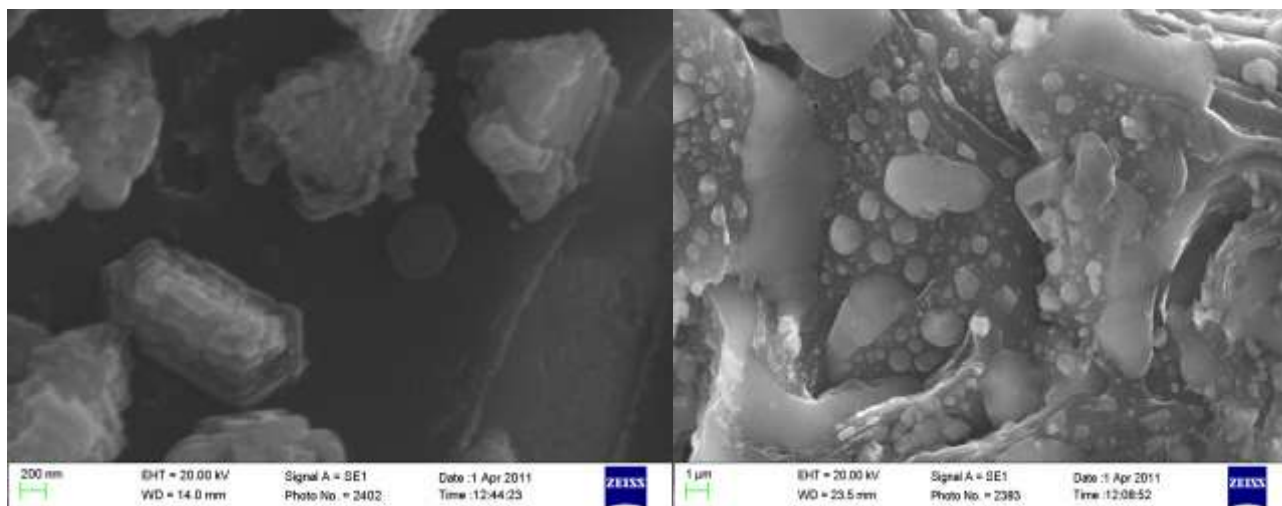


Рисунок 8 — Структура сажистого углерода при различном увеличении

Расчет показал, что для нано-частиц углерода при  $T=1000$  К константы равновесия в соответствии с выражениями (4) увеличатся примерно в 1000 раз. Некоторое увеличение термодинамической активности (вдвое) получается по расчету для частиц на порядок крупнее. Так как термодинамическая активность сажистого углерода повышена, он способен восстанавливать железо при более низких температурах.

Изменение энергии Гиббса является движущей силой химических реакций аналогично, например, разности потенциалов при протекании электрического тока. Поэтому скорость химической реакции возрастает при увлечении  $\Delta G$ . Высокая термодинамическая активность сажистого углерода и приводит к известному увеличению скоростей восстановления оксидов металлов и газификации.

Таким образом, показано, что частицы сажистого углерода, полученного по реакции Будуара, имеют сложную ажурную структуру, включающую глобулярные аморфные и графитизированные кристаллические элементы, соединенные перемычками, размеры которых находятся в нанометровом диапазоне. Следствием высокодисперсной и аморфной структуры сажистого углерода является повышение энергии Гиббса и высокая кинетическая активность.

**В пятой главе** рассмотрена промышленная реализация технологии получения металлизированных брикетов восстановлением тамирского магнетитового концентрата углем. Основные параметры технологического регламента исследованы нами в главах 2—4. Технология реализована на первом предприятии в Монголии, производящем металлизированное сырье,—заводе «Хух ган», пущенном в эксплуатацию в 2010 г. (рис. 9).

В качестве восстановителя в настоящее время используется тощий каменный уголь Сайхан-Овоинского месторождения (Монголия). Однако расширение производства потребует вовлечения углей других месторождений. Основное требование к углю для металлургических агрегатов – его высокое и стабильное качество. Нами проанализирована стабильность показателей качества углей различных производителей.

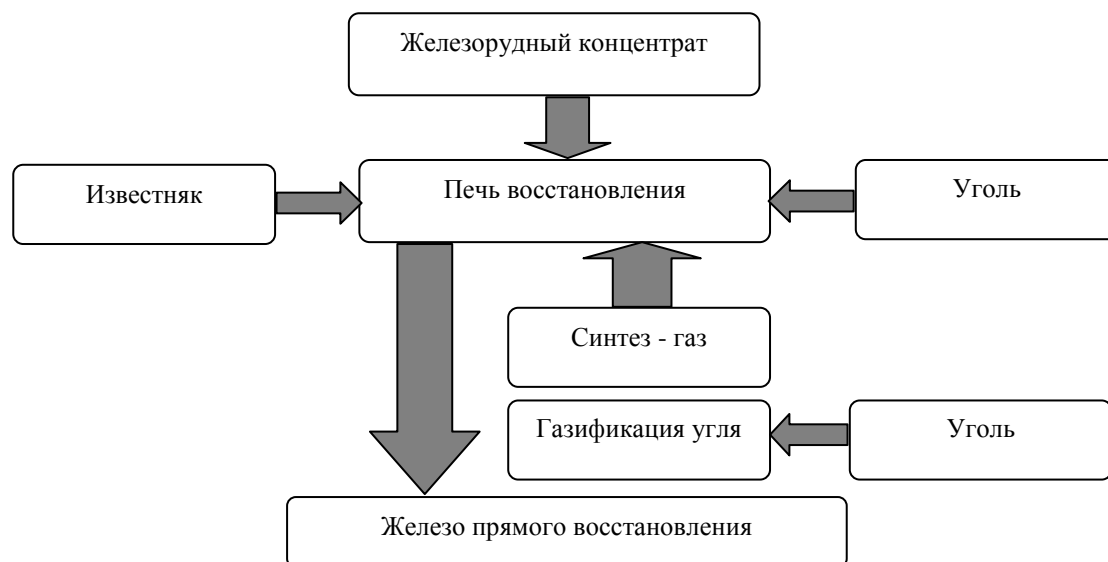


Рисунок 9 - Технологическая схема производства

Уголь фракции — 10 мм (75 %) смешивают с известняком (25 %) фракции – 10 мм для уменьшения содержания серы в металлизированных продуктах. Связующие не используются. Смесь засыпается в центр предварительно спрессованного полого железорудного брикета влажностью ~10 %, помещенного в шамотный стакан, в зазор между брикетом и стенками стакана и на поверхность брикета. Стаканы устанавливаются на движущиеся тележки. Металлизация происходит в туннельной печи длиной 152 м. Печь разделена на три зоны: нагрева, восстановления и зону охлаждения, обеспечивающую температуру брикетов при разгрузке на уровне 50 °С. Время нахождения в каждой из зон велико из—за низкой теплопроводности шихты и составляет 12 часов. В зоне нагрева поддерживается температура 800 °С, что обеспечивает, как показано выше, термическую деструкцию угля и восстановление оксидов железа. Оптимальная температура в зоне восстановления согласно нашим данным составляет 1150 — 1200 °С,  $C/C_{ст} = 1$ . Отопление печи ведется продуктами газификации бурого угля, которая осуществляется в отдельном корпусе завода.

Поскольку уголь не смешивают с железорудным концентратом, содержащаяся в нем зола не переходит в восстановленный продукт, тем более, что температура восстановления меньше температуры размягчения золы угля, которая составляет около 1300 °С. Зола угля вместе с известью удаляется при извлечении брикетов из шамотных стаканов. Размеры брикетов: 350x160 мм, внутреннее отверстие 90 мм.

Степень металлизации готового продукта составляет 87-92 %, содержание пустой породы в настоящее время около 9 %. На основе проведенных исследований определены пути повышения качества продукции.

Производственные мощности предприятия с учетом 2-й очереди рассчитаны на 30000 т брикетов в год и не покрывают потребности Монголии, которые сейчас составляют около 600000 т, поэтому планируется расширение предприятия. Из полученных металлизированных брикетов, загружаемых в завалку в дуговые сталеплавильные печи вместе с ломом, производится арматурная сталь, шары и другая продукция, качество которой отвечает международным стандартам.

### **Выводы по работе**

1. Проведены исследования кинетики восстановления монгольских магнетитовых концентратов различными марками углей монгольских месторождений, которые показали возможность получения металлизированного продукта, пригодного для выплавки стали в дуговых сталеплавильных печах. Для этого типа сырья определены режимы процесса восстановления, необходимые для разработки технологического регламента. Установлено, что бурый уголь - более активный восстановитель по сравнению с тощим. Показано, что восстановление при высоких степенях металлизации контролируется стадией твердофазной диффузии через плотную пленку железа, окружающую вюстит. Получено кинетическое уравнение, которое связывает степень восстановления со временем в процессе нагрева при металлизации магнетитового концентрата углем.

2. Проанализирован фазовый состав металлизированных материалов из тамирских магнетитовых руд (Монголия). Установлено, что их фазовый состав близок к металлизированным окатышам из магнетитовых суперконцентратов, восстановленных конвертированным природным газом.

3. Экспериментально установлено, что увеличение исходного содержания железа в концентрате приводит к росту степени его восстановления углем по линейному закону. Это связано с тем, что в процессе мокрой магнитной сепарации уменьшается содержание трудно восстанавливаемых железосодержащих компонентов. В суперконцентрате практически все железо находится в виде хорошо восстанавливаемого

магнетита. Кроме того, обогащение концентрата сопровождается ростом его удельной поверхности.

4. На дифференциальном сканирующем калориметре изучена скорость выделения летучих компонентов угля-продуктов его термической деструкции. Установлено, что термическая деструкция бурого и тощих каменных углей существенно различна: у бурого скорость процесса выше в 3 и более раз, он начинается на 100-125 градусов раньше. Отличаются и составы газообразных продуктов, которые состоят из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  (только у бурого угля),  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и воды (только у бурого угля). Получено кинетическое уравнение процесса.

5. Экспериментально установлено, что восстановление оксидов железа происходит тогда, когда термическая деструкция угля, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов, близка к завершению. Поэтому летучие компоненты угля не участвуют в процессе восстановления непосредственно. Их удаление приводит к росту пористости, удельной поверхности и соответствующему увеличению скорости восстановления железорудного концентрата.

Поскольку термическая деструкция угля заканчивается до восстановления железа, продукты этого процесса ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) практически не участвуют в науглероживании восстановленных железорудных материалов, и содержание углерода в металлизированных продуктах не зависит от того, есть в угле летучие компоненты или нет.

6. На сканирующем электронном микроскопе EVO 40 изучена структура частиц сажистого углерода - продукта реакции Будуара. Установлено, что он имеет сложную структуру, в частности, образует аморфные глобулы, связанные между собой мостиками и перемычками, толщина которых находится в нанометровом диапазоне. Следствием высокодисперсной и аморфной структуры сажистого углерода является повышение энергии Гиббса и высокая кинетическая активность.

7. Полученные результаты используются на заводе «Хух ган», Монголия, производящем металлизированное сырье путем восстановления тамирских магнетитовых концентратов углем. В настоящее время это единственное предприятие в стране по прямому получению железа.

### Основные публикации

1. Амдур А.М., Лхамсурэн Мунхтуул, Благин, Д.В. Роль продуктов термической деструкции угля в процессе металлизации железорудных материалов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2012. - №6. - С. 48-49.
2. Кинетика восстановления железорудного концентрата углем. / А. М. Амдур, А. М. Потапов, А. Л. Разницина, Лхамсурэн Мунхтуул // Известия вузов. Черная металлургия. - 2012. - № 8. - С. 17-20.
3. Амдур А.М., Лхамсурэн М., Разницина А.Л. Структура сажистого углерода и его термодинамическая активность // Известия вузов. Черная металлургия. -2012. - №8. - С .43.
4. Амдур А.М., Разницина А. Л., Лхамсурэн Мунхтуул. Анализ качества углей Кузбасса – заменителей кокса в металлургических агрегатах // Известия вузов Горный журнал. – 2012. - №6. - С. 115-120.
5. Влияние степени обогащения железорудного концентрата на параметры его металлизации. / А. М. Амдур, А. Е. Пелевин, Лхамсурэн Мунхтуул, А. Л. Разницина, А.А. Мушкетов // Известия вузов. Черная металлургия. - 2012. - № 12. - С. 8-11.
6. Ватолин Н.А., Амдур А.М, Лхамсурен М. Исследование свойств и поведения углей-заменителей кокса в условиях пирометаллургических процессов и технология их использования // Всерос. конф. «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», г. Екатеринбург, 16-17 июня. - Екатеринбург: ИМ УрО РАН, 2011. - С. 125-130.
7. Закономерности восстановления железорудного концентрата Монголии углем / А. М. Амдур, Лхамсурэн Мунхтуул, Д. В. Благин, А. Л. Разницина // Известия Академии наук Монголии. – 2010. - №2. - С. 41-48.
8. Амдур А.М., Лхамсурэн Мунхтуул. Физико-химические закономерности получения металлизированного сырья для выплавки стали в дуговых сталеплавильных печах из железорудных концентратов Монголии // XIV Международная конференция, посвященная 100-летию отечественной электрометаллургии «Современные проблемы электрометаллургии стали». - Челябинск, 2010, т.1.

9. Амдур А.М., Лхамсурэн Мунхтуул, Благин Д.В. Состав летучих компонентов угля, и его влияние на металлизацию железорудных материалов. - Екатеринбург, 2010.-9 с. Деп. в ВИНТИ, 26.08.10. -№499-В2010.

10. Лхамсурэн М., Амдур А.М. Исследование закономерностей восстановления железорудного концентрата Монголии углем // XX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького, г. Екатеринбург, 20-24 апр. 2010 г. - Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2010. – С. 170 - 171.

11. Дифференциальный термогравиметрический анализ угля Шарынгольского месторождения (Монголия) / А. М. Моор, А. М. Потапов, А. Л. Разницина, М. Лхамсурэн // Международная научно–практическая конференция «Уральская горная школа - регионам». - Екатеринбург: УГГУ, 2011. - С. 534-536.

12. Дифференциальный термогравиметрический анализ железной руды Тамирского месторождения (Монголия) / З. М. Филатов, А. М. Потапов, А. Л. Разницина, М. Лхамсурэн // Международная научно – практическая конференция «Уральская горная школа - регионам». - Екатеринбург: УГГУ, 2011. - С. 540-542.

Подписано в печать \_\_. \_\_. 2013 г. Формат 60 x 84 1/16.

Бумага офсетная. Печать на ризографе. Печ. л. 1,0.

Тираж 100 экз. заказ № \_\_.

Отпечатано с оригинал - макета в лаборатории множительноф техники изд-ва УГГУ 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30. ФГБОУ ВПО «Уральский гос. горный университет»