

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ НА СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА ИЗ РУДОУГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ

А.Е. Шотанов, А.В. Роцин

Настоящая работа посвящена изучению влияния технологических параметров подготовки и окускования рудоугольной шихты на полноту восстановления хрома при твердофазном карботермическом восстановлении. В работе представлены результаты лабораторных экспериментов по моделированию процесса нагрева и выдержки рудоугольных брикетов в печи с вращающимся подом. Показано, что в условиях термовременной обработки, имитирующей загрузку холодных брикетов в печь, их прохождение через горячую зону печи и разгрузку обожженных брикетов в горячем состоянии, можно достигать высокой степени восстановления хрома. Установлено, что из всех исследованных параметров наиболее сильное влияние на степень восстановления хрома оказывает крупность рудного материала. Отмечено, что низкая прочность брикетов не позволяет рекомендовать использование рудоугольных брикетов с бентонитом в шахтных или вращающихся печах. В то же время достигнутая степень восстановления хрома и прочность брикетов позволяют реализовывать процесс в печах с малой нагрузкой на брикет, например в печах с вращающимся подом.

Ключевые слова: твердофазное восстановление, рудоугольный брикет, хром.

Предварительная подготовка шихты является одним из основных технологических приёмов, позволяющих существенно интенсифицировать процессы в металлургических агрегатах и повысить их производительность. В технологиях, базирующихся на использовании твердофазного восстановления, подбор и оптимизация параметров предварительной подготовки шихты особенно важны.

Ранее [1–4] в экспериментах по изучению механизма восстановления комплексных хромовых руд показано, что заметное развитие процесс восстановления хрома и железа получает при температуре не менее 1300–1400 °С, однако в крупных кусках полностью не заканчивается даже при длительной выдержке в контакте с восстановителем.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование влияния технологических параметров подготовки и окускования шихты на степень восстановления хрома.

Методика проведения исследования

Изучали влияние крупности рудной части шихты, усилия прессования брикета и количества связующего материала на степень восстановления хрома при обжиге хромоугольных брикетов.

Эксперименты проводили с концентратом хромовой руды текущего производства Донского ГОКа (Казахстан), содержащим 53 % Cr_2O_3 и 12,6 % FeO . В качестве восстановителя во всех экспериментах использовали шубаркольский уголь, отличающийся высоким содержанием летучих веществ (46,6 %) и низкой зольностью (2,6 %). Расчёт навески восстановителя выполнен исходя из расчёта полного восстановления железа (принято, что все железо находится в форме Fe^{2+}) до металла и хрома до карбида Cr_7C_3 только за счёт нелетучего углерода угля. В качестве связующего

материала при формировании брикетов использован бентонит.

В ходе экспериментов варьировали крупность концентрата, количество связки, удельное давление прессования. Степень восстановления оценивали как отношение содержания восстановленного хрома к общему содержанию хрома в пробе по результатам химических анализов (выполнены в химической лаборатории АктЗФ).

Ранее выполненными исследованиями установлено, что при 1400 °С глубина проникновения восстановительного процесса в зерне хромита за 60 мин составляет около 0,6 мм, а размер отдельных выделений металла составляет несколько десятков микрон [4]. В данной работе отобранную пробу товарного концентрата хромовой руды крупностью 0–5 мм усредняли и измельчали на шаровой мельнице с получением продукта с долей фракции ≤ 71 мкм не менее 40 % или 80 %. Пробу угля измельчали до 53 % класса ≤ 71 мкм.

Состав сухой смеси для получения брикетов, г:

Хромовый концентрат	Шубаркольский уголь	Бентонит
69,16	26,08	*

* – 2 или 6 % от массы концентрата и угля.

Навеску измельченного концентрата, угля и бентонита смешивали и добавляли 8 % воды от массы сухой смеси. Из полученной массы формовали цилиндрические брикеты диаметром 20 мм, высотой 30 мм путём однократного приложения нагрузки до достижения удельного давления прессования 4,78 или 11,15 кгс/см². Приложенное давление контролировали по показаниям манометра гидравлического пресса ИП-50. Полученные таким образом брикеты высушивали 1,5 ч при 105 °С для удаления влаги.

Эксперименты по восстановлению проводили в печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана). В предварительно разогретую печь помещали накрытый крышкой графитовый тигель с образцом и расположенной рядом с ним термопарой так, чтобы температура в тигле поднималась до 1300 °С за 2 мин. Образец выдерживали при этой температуре 15 мин, далее за 2 мин поднимали температуру до 1450 °С и выдерживали при этой температуре еще 15 мин. После этого тигель с образцом извлекали из печи и охлаждали на воздухе.

Обожжённые брикеты после остывания испытывали на прочность на раскол с приложением нагрузки перпендикулярно оси цилиндра на испытательных машинах RB-1000 и ИПГ-1М. После определения прочности остатки брикета использовали для определения степени восстановления хрома. Обработку полученных результатов и анализ данных осуществляли в программном пакете SPSS Statistics.

Результаты экспериментов

Исходные брикеты после изготовления и после сушки визуально не различаются. После обжига образцы четко различаются в зависимости от степени измельчения концентрата. Образцы с большей долей мелких классов (80 % ≤ 71 мкм) после эксперимента плотные и хорошо сохраняют форму (рис. 1, а), а при раздавливании разруша-

ются с образованием нескольких крупных обломков. Брикеты с 40 % руды ≤ 71 мкм после обжига стали рыхлыми, они легко осыпаются независимо от количества введенного связующего (рис. 1, б). Центральная часть некоторых брикетов не спеклась и при определении прочности легко выкрашивалась. Кроме того, для этих брикетов характерен значительный разброс степени восстановления хрома и прочности в параллельных опытах.

Отмечено, что при нагреве все брикеты сохраняют свою форму, разрушения или растрескивания в результате газовыделения не зафиксировано.

Усреднённые значения степени восстановления хрома, прочности спечённых брикетов и остаточного содержания углерода в них приведены в таблице.

Для оценки степени влияния факторов на полноту восстановления хрома и прочность полученных брикетов статистическими методами с применением программного пакета SPSS Statistics выполнен математический анализ данных. При обработке данных получены следующие уравнения:

$$Y = 17,028 + 2,156 \cdot q + 60,296 \cdot d; \quad R^2 = 0,859; \quad (1)$$

$$Z = -58,537 + 9,181 \cdot q + 58,402 \cdot d; \quad R^2 = 0,648. \quad (2)$$

Здесь Y – степень восстановления хрома, %; Z – прочность получаемых брикетов; q – количество связки, %; d – доля фракции ≤ 71 мкм.

Полученные величины q и d в обоих уравнениях положительны, что свидетельствует о том,



Рис. 1. Внешний вид после обжига брикетов с содержанием руды фракции ≤ 71 мкм: а – 80 %, б – 40%

Результаты экспериментов

Номер серии	Количество связки q , %	Давление прессования s , кгс/мм ²	Доля фракции ≤ 71 мкм, d	Степень восстановления хрома Y , %	Прочность на раскол Z , кг/брэкс	$C_{остат}$, %
1	6	11,15	0,8	79,34	53,8	6,90
2	6	4,78	0,8	77,07	33,1	7,06
3	2	11,15	0,8	70,01	8,5	8,52
4	2	4,78	0,8	69,15	5,0	8,62
5	6	11,15	0,4	54,72	23,2	9,91
6	6	4,78	0,4	53,45	17,0	10,18

что дополнительное измельчение должно положительно сказаться на металлизации. Приведенные (стандартизованные) значения величин q и d составляют, соответственно, для уравнения (1) 0,355 и 1,042 при уровне значимости не хуже 10^{-3} , а для уравнения (2) 0,597 и 0,895 при уровне значимости не хуже 10^{-4} .

Влияние удельного давления прессования s , хотя и прослеживается при сравнении серий, различающихся только по этому параметру, согласно оценке оказывается статистически недостоверным.

Обсуждение результатов

Оценка влияния выбранных параметров представляет интерес, прежде всего, с точки зрения выбора рациональных технологических параметров подготовки материалов к предвосстановлению.

Эксперименты с предварительно брикетированным материалом проведены в жестких термовременных условиях, имитирующих быстрый разогрев материалов и малое время пребывания материала в горячей зоне печи с вращающимся подом. Общее время пребывания брикета в печи составило 34 мин. Тем не менее, данные химического анализа свидетельствуют о значительном развитии процесса восстановления хрома. Во всех случаях степень металлизации превысила 50 %, а в отдельных случаях превышала 84 %, несмотря на последующее охлаждение извлеченных тиглей с брикетами на воздухе.

Оценка стандартизованных коэффициентов влияния крупности шихты и количества связки показывает, что эти параметры наиболее существенны для проведения предвосстановления в условиях ограниченного времени пребывания материалов в горячей зоне. Сопоставление степени влияния этих параметров между собой и с константами в уравнениях (1) и (2) показывает, что влияние размеров рудных частиц превышает суммарное влияние прочих исследованных параметров. В то же время, из оценки прочности брикетов по уравнению (2) следует, что прочность брикетов сильно зависит как от количества связующего, так и от тонины помола, причем влияние тонины помола все же сильнее, хотя и соизмеримо с влиянием количества связующего.

Полученное уравнение (2) наглядно иллюстрирует неоднократно наблюдаемое отсутствие спекания шихты при твердофазном восстановлении металлов из хромовой руды. Несмотря на то, что всю шихту предварительно брикетировали с добавкой связующего, коэффициент при d и свободный член уравнения практически совпадают по величине, но противоположны по знаку. При отсутствии связующего ($q = 0$) и $d \leq 1$ прочность брикета Z , оцененная по уравнению (2), почти точно равна нулю. В то же время отсутствие связки не препятствует протеканию восстановления хрома, просто достигаемая степень восстановления будет несколько меньше (см. уравнение (1)). Это подтвер-

ждает отмеченное ранее положительное влияние связующего на полноту восстановления хрома [5], а также подтверждается полученными ранее данными по восстановлению хрома и железа в смеси руды и угля без уплотнения и связующего [1–4].

Таким образом, для успешной реализации технологии предвосстановления хрома в промышленных агрегатах, прежде всего, необходимо сильно измельчать рудный материал, так как данный параметр оказывает решающее значение на степень восстановления хрома.

Отмеченная во всех случаях низкая исходная прочность брикетов не позволяет рекомендовать реализацию предвосстановления в шахтных или вращающихся печах без дополнительного упрочнения брикетов. Однако слабое влияние удельного давления прессования на восстановление хрома и прочность брикетов после обжига позволяет рассматривать возможности предвосстановления хрома в агрегатах, не предъявляющих жестких требований к прочности исходного сырья, например, в печах с вращающимся подом.

Процесс окомкования шихты для таких печей не накладывает особых требований на исходные материалы и может осуществляться в окомкователях или на достаточно производительных валковых прессах. Из полученных зависимостей также следует принципиальная возможность использования предварительно не окомкованной шихты. В этом случае в качестве восстановительного агрегата можно использовать и традиционные вращающиеся печи при создании в них соответствующей атмосферы.

Выводы

Показано, что в условиях термовременной обработки, имитирующей прохождение рудугольных брикетов через печь с горячей разгрузкой продуктов, можно достигать высокой степени восстановления хрома. Установлено, что из всех исследованных параметров наиболее сильное влияние на степень восстановления хрома оказывает крупность рудного материала. Показано, что при использовании до 6 % бентонита в качестве связующего из-за низкой прочности брикетов в сыром и обожженном состояниях реализация предвосстановления возможна только с использованием печей с вращающимся подом или во вращающихся трубчатых печах.

Литература

1. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд / В.Е. Роцин, Н.В. Мальков, А.В. Роцин, А.В. Речкалова // *Электрометаллургия*. – 1999. – № 11. – С. 22–30.
2. Роцин, В.Е. *Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд* / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, Н.В. Мальков // *Электрометаллургия*. – 2000. – № 6. – С. 38–44.

3. Роцин, А.В. Химическое взаимодействие твердого углерода с твердыми вкрапленными рудами / А.В. Роцин, В.Е. Роцин // *Металлы*. – 2003. – № 4. – С. 3–9.

4. Роцин, В.Е. Механизм и последовательность восстановления металлов в решетке хромшпинелидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, К.Т. Ахметов // *Металлы*. – 2014. – № 2. – С. 3–9.

5. Шотанов, А.Е. Влияние состава связующих хромоугольных брикетов на твердофазное восстановление металлов / А.Е. Шотанов, М.М. Коспанов, А.В. Роцин // *Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XV Международной конф.* – Челябинск: ЮУрГУ. – 2013. – Ч. 1. – С. 137–140.

Шотанов Азамат Елемесович, аспирант кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); Shotanov.AE@mail.ru.

Роцин Антон Васильевич, д-р техн. наук, профессор кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); ant@met.susu.ac.ru.

Поступила в редакцию 1 августа 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Metallurgy"
2014, vol. 14, no. 4, pp. 23–26

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF CHARGE PREPARATION ON REDUCTION RATE OF CHROMIUM FROM ORE-COAL BRIQUETTES

A.E. Shotanov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, Shotanov.AE@mail.ru,

A.V. Roshchin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ant@met.susu.ac.ru

The influence of technological parameters of ore-coal charge preparation on the reduction rate of chromium during solid state carbothermal reduction process was studied. The results of the laboratory experiments on the modelling of ore-coal briquettes heating and soaking in rotary hearth furnace were presented. It was shown that under time-thermal conditions which simulate cold briquettes loading into furnace and the briquettes moving through hot furnace zone together with hot discharging of sintered briquettes high chromium reduction rate could be achieved. The size of ore material was established to have the greatest influence on the chromium reduction rate. It was noted that low briquette strength does not allow the usage of ore-coal briquettes with bentonite in the shaft or rotary furnaces. However, the chromium reduction rate obtained and the strength of briquettes allow the process in the furnaces to be done with low load on a briquette, as in rotary hearth furnaces.

Keywords: solid state reduction, ore-coal briquette, chromium.

References

1. Roshchin V.E., Mal'kov N.V., Roshchin A.V., Rechkalova A.V. [Solid Phase Chrome Reduction from Poor Chrome Ores]. *Elektrometallurgiya*, 1999, no. 11, pp. 23–30. (in Russ.)
2. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Mal'kov N.V. [Electrochemical Mechanism of Pyrometallurgical Reduction of Disseminated Chromium Ores]. *Elektrometallurgiya*, 2000, no. 6, pp. 38–44. (in Russ.)
3. Roshchin A.V., Roshchin V.E. Chemical Interaction of Solid Carbon with Solid Disseminated Ores. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2003, no. 4, pp. 293–298.
4. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Akhmetov K.T. Mechanism and Sequence of the Metal Reduction in the Lattice of Chromospinelides. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014, no. 3, pp. 173–178. doi: 10.1134/S0036029514030021.
5. Shotanov A.E., Kospanov M.M., Roshchin A.V. [The Influence of Chrome-Coal Briquette Binder Composition on Solid State Metal Reduction]. *Sovremennye problemy elektrometallurgii stali. Materialy XV Mezhdunarodnoy konferentsii*. [Modern Problems of Electric Steelmaking. Proceedings of the XV International Conference]. Part 1. Chelyabinsk, 2013, pp. 137–140. (in Russ.)

Received 1 August 2014