

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

МАКЕЕВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА  
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ**

специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
к.т.н. Зайцев А.К.

Москва, 2018 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЖИДКОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА УГЛЕРОДОМ .....	10
1.1 Технологии жидкофазного получения чугуна.....	10
1.2 Механизм процесса жидкофазного восстановления.....	21
1.3 Анализ производственных кампаний печи Ромелт .....	33
ГЛАВА 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИИ ГЕМАТИТА В ШЛАКОВОМ РАСПЛАВЕ .....	38
2.1 Термодинамическое моделирование диссоциации гематита.....	39
2.2 Диссоциация гематита при растворении в шлаке .....	44
Выводы по главе .....	51
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА .....	52
3.1 Термодинамическое моделирование жидкофазного восстановления оксидов железа из шлака.....	52
3.2 Общая схема экспериментов. Методы исследования.....	62
3.3 Особенности восстановления оксидов двух- и трехвалентного железа из шлаков .....	67
3.3.1 Выбор и подготовка исходных материалов.....	67
3.3.2 Результаты экспериментов и их обсуждение .....	72
Выводы по главе .....	78
ГЛАВА 4 ЖИДКОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА КОКСОВЫМИ ОСТАТКАМИ УГЛЕЙ .....	79
4.1 Выбор и подготовка исходных материалов .....	79
4.2 Результаты экспериментов и их обсуждение.....	81
4.3 Предложения по совершенствованию технологии Ромелт .....	84
4.3.1 Применение пылеугольного топлива .....	85
4.3.2 Разделение стадий плавления и восстановления .....	88
ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ .....	92

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	94
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	117

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы**

Несмотря на довольно продолжительный период с момента создания первых внедоменных технологий производства чугуна, основанных на жидкофазном восстановлении железа, массового распространения такие процессы не получили. Это во многом объясняется недостаточной изученностью самого процесса восстановления в жидкой шлаковой ванне, и требует дальнейшего совершенствования технологий, агрегатов и способов управления такими процессами.

Поскольку жидкофазное восстановление железа из шлака осуществляется продуктами термического разложения угля, исследование взаимодействия твердых углеродсодержащих материалов с железистыми шлаками имеет существенное значение для дальнейшего развития процессов жидкофазного получения чугуна.

В известных способах управления и принятых технических решениях для процесса Ромелт, основанном на плавлении и восстановлении железорудного сырья в жидкой шлаковой ванне, не уделяется достаточного внимания соотношению оксидов двух- и трехвалентного железа в шихте. При загрузке в печь железосодержащих материалов не учитываются особенности восстановления соответствующих оксидов, а также то обстоятельство, что в зависимости от вида и количества загружаемого сырья в шлаке может доминировать тот или иной оксид железа. Особое значение этот вопрос приобретает при переработке гематитовых, лимонитовых и других железорудных материалов, в составе которых железо практически полностью находится в трехвалентном состоянии.

Настоящая работа направлена на изучение и исследование вопросов поведения оксидов железа в шлаковом расплаве, их взаимодействия с углеродом, а также практическое применение полученных результатов для технологии Ромелт.



## **Цель работы**

Изучение физико-химических особенностей жидкофазного восстановления оксидов железа углеродсодержащими материалами, выявление общих закономерностей, разработка практических рекомендаций по совершенствованию технологии Ромелт.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение диссоциации гематита в шлаковом расплаве.
2. Выявление особенностей жидкофазного восстановления оксидов двух- и трехвалентного железа из шлака.
3. Исследование влияния свойств углеродсодержащих материалов на восстановление оксидов железа из шлака.
4. Разработка рекомендаций и новых схем переработки высокоокисленного железорудного сырья на базе технологии жидкофазного восстановления Ромелт.

## **Научная новизна работы**

1. Теоретически (термодинамически) и экспериментально показано, что в шлаковом расплаве, при температурах ниже температуры разложения чистого гематита, происходит его частичная диссоциация, при этом доля образующегося двухвалентного железа значительно меньше, чем при разложении гематита до магнетита.

2. Проведено термодинамическое моделирование (ТДМ) жидкофазного восстановления оксидов железа и формирования чугуна в шлаковом расплаве с учетом удаления из реакционной зоны газообразных продуктов.

3. Методами ТДМ показано, что жидкофазное восстановление до металлического железа возможно только после практически полного перехода ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в ( $\text{FeO}$ ). Экспериментально установлено, что восстановление железа до металла из шлака с доминированием  $\text{Fe}^{3+}$  идет медленнее, при этом на начальных стадиях процесса происходит резкое снижение доли  $\text{Fe}^{3+}$  в шлаке, связанное с восстановлением до  $\text{Fe}^{2+}$ .

4. По совокупности исследований дано объяснение зависимости производительности печи Ромелт от соотношения оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ) в перерабатываемом сырье.

### **Практическая значимость работы**

1. Установлено, что при растворении гематита в шлаке неизбежно будет присутствовать оксид трехвалентного железа. Для температур и концентраций железа в шлаке, типичных для печи Ромелт, доля двухвалентного железа при диссоциации гематита не превышает 10-15 %.

2. Показано, что при переработке в печи Ромелт железорудных материалов на основе трехвалентного железа происходит снижение производительности и увеличение концентрации железа в шлаковом расплаве.

3. Для улучшения управления процессом Ромелт наряду с мониторингом содержания общего железа в шлаковой ванне необходимо дополнительно контролировать соотношение ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )/( $\text{FeO}$ ).

4. В промышленных агрегатах жидкофазного восстановления следует ограничить применение углей, содержащих сульфиды железа.

5. Предложены новые решения по совершенствованию технологии Ромелт позволяющие добиться улучшения технологических показателей при переработке сырья, в составе которого доминирует трехвалентное железо.

- Вдувание мелких фракций угля в шлаковую ванну печи Ромелт.
- Разделение процессов растворения/предвосстановления до  $\text{Fe}^{2+}$  исходного сырья и окончательного восстановления/формирования чугуна (дуплекс-процесс Ромелт).

### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях, выставках и конкурсах:

- VI международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология», Москва, МИСиС, 15 – 20 октября 2012 г;

- The 9<sup>th</sup> International Congress «MACHINES, TECHNOLOGIES, MATERIALS 2012», Варна, Болгария, 19-21 сентября 2012 г;

- Конкурс «Молодые ученые» в рамках Международной промышленной выставки «МЕТАЛЛ-ЭКСПО» 2012;

- 45<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC-2013, Бор, Сербия, 16-19 октября, 2013 г;

- 14<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO SGEM 2014, Альбена, Болгария, 16-28 июня 2014 г;

- XII Международная конференция «Новые тенденции рационального использования вторичных ресурсов и проблемы экологии», Москва, МЕТАЛЛ-ЭКСПО 2014;

- XIII Международной конференции «Новые тенденции рационального использования вторичных ресурсов и проблемы экологии», Москва, МЕТАЛЛ-ЭКСПО 2015;

- Seoul International Invention Fair (SIIF) 2016, Сеул, Корея, 1-4 декабря 2016 г;

- XX Московский международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед-2017», 16-19 мая 2017 г.

- Международная выставка «Идеи - Изобретения - новый продукт» - iENA-2017, Нюрнберг, Германия, 2-5 ноября, 2017 г;

- Seoul International Invention Fair (SIIF) 2017, Сеул, Корея, 30 ноября – 3 декабря 2017 г.

- 2017 International Invention and Design Competition, Гонконг, Китай, 6-8 декабря, 2017 г;

Результаты исследований использованы в ряде совместных работ выполненных с организациями партнерами:

- ООО «МетПромПроект» - разработка технологического задания на проектирование, основных технических и проектных решений по созданию комплекса по приготовлению и подаче в печь Ромелт пылеугольного топлива (Арх. № МП-284781-ПП).

- ООО «МетПромПроект» - Предложение по переработке железосодержащих отходов интегрированного металлургического завода процессом Ромелт (Арх. № МП-284781-ПП).

- ОАО «Ленгипромез» и АО «ВО «Тяжпромэкспорт» - Technological parameters and Romelt plant structure for processing iron-containing materials at HadiSolb works, Egypt.

- АО «ВО «Тяжпромэкспорт» - Технические решения и технологические расчеты по использованию технологии Ромелт для переработки железосодержащих руд Бескемпирского месторождения в Мангистауской области, Республика Казахстан.

Работа выполнена при поддержке:

- гранта РФФИ № 12-08-00022-а «Особенности жидкофазного восстановления оксидов железа различной валентности углеродными материалами из шлаковых расплавов»;

- Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Соглашение № 14.578.21.0049 (идентификатор RFMEFI57814X0049) «Разработка научных и технических решений по реализации инновационной технологии Ромелт для ликвидации железосодержащих техногенных отходов горных, обоганительных и металлургических предприятий, переработки неиспользуемых бедных железных руд».

### **На защиту выносятся**

1. Результаты теоретических и экспериментальных исследований диссоциации гематита при его растворении в шлаковом расплаве.

2. Методика и результаты термодинамического моделирования жидкофазного восстановления оксидов железа и формирования чугуна в шлаковом расплаве с учетом удаления из реакционной зоны газообразных продуктов.

3. Закономерности экспериментального изучения жидкофазного восстановления двух- и трехвалентного железа углеродом.

4. Влияние пиритной серы угля на процесс жидкофазного восстановления.

5. Рекомендации и технические решения по совершенствованию технологии Ромелт для переработки сырья на основе трехвалентного железа.

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, 4 из них в изданиях рекомендованных ВАК, в том числе 2 статьи опубликованы в иностранной версии издания, входящей в реферативную базу данных Web of Science. В общее число работ входят 3 патента на изобретения и 6 публикаций в изданиях, входящих в реферативную базу данных Scopus.

### **Достоверность результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечена сочетанием теоретических (термодинамических) расчетов с использованием самосогласованной базы термодинамических данных ТСИВ ИВТАНТЕРМО и экспериментального изучения рассмотренных процессов с применением современных аттестованных методов исследования. Полученные результаты подтверждаются представленным иллюстративным материалом. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

### **Личный вклад автора**

Автору работы принадлежит ведущая роль в проведении, обработке и анализе теоретических (термодинамических) расчетов, получении и обработке экспериментальных данных, обобщении результатов. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводились совместно с научным руководителем. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, библиографического списка использованных источников и 4 приложений. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 18 формул и 16 рисунков. Список литературы включает 126 наименований.

## ГЛАВА 1 ЖИДКОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА УГЛЕРОДОМ

Под термином «жидкофазное восстановление железа углеродом» понимают совокупность сложных, многостадийных, гетерогенных процессов, приводящих к образованию железоуглеродистых расплавов при восстановлении углеродом оксидов железа, растворенных в жидком шлаке.

Изучение взаимодействия углеродсодержащих материалов (УМ) с железистыми шлаками имеет первостепенное значение для технологий жидкофазного производства чугуна. Ниже дан обзор современных и перспективных технологий жидкофазного восстановления, существующих представлений о механизмах процесса, приведена информация по влиянию различных факторов на восстановление железа из шлаковых расплавов.

### 1.1 Технологии жидкофазного получения чугуна

Разработанные на текущий момент технологии черной металлургии, связанные с плавлением в жидкой ванне [1-5], можно условно разделить на две группы:

- комбинированные процессы, в которых стадии предварительного восстановления, довосстановления и плавления разделены, и протекают в двух и более агрегатах, последовательно связанных между собой (Corex, Finex, DIOS, AISI, CCF, HIs melt, HIsarna);

- одностадийные процессы, в которых процессы восстановления, плавления и рафинирования металла протекают в одном агрегате (Помелт, AusIron, Technored, I-Meltor, «Магма», Кислородный реактор).

Corex - единственный из вышеупомянутых процессов, массово внедренный в промышленность. В настоящее время в мире работают установки Corex в Южной Африке (Saldanha Steel), Индии (по две на Jindal Steel и Essar Steel), Южной Кореи (Posco) и две в Китае (Baosteel), при этом последняя введена в эксплуатацию в 2010 году в Шанхае [3].

Процесс Corex [6-10] разработан в 1987 г. фирмой Voest-Alpine и использует богатые по железу кусковую руду и окатыши. Основным энергоносителем и восстановителем выступает некоксуемый уголь. Процесс организован в двух агрегатах, связанных между собой шнеками и газопроводами, при этом в плавильный агрегат вводят 10-15 % кокса от общего количества угля.

В первом агрегате - шахтной печи - происходит восстановление железорудной шихты до степени металлизации порядка 95 % газами, выходящими из второго агрегата, где происходят процессы окончательного восстановления, плавления и рафинирования чугуна. Оба агрегата находятся под давлением и связаны между собой шнековым питателем. Выпуск горячего металла и шлака производится по традиционной доменной технологии. Качество горячего чугуна сопоставимо с получаемым в домне.

Развитием процесса Corex является разработанный совместными усилиями исследовательского центра фирмы POSCO (RIST) и фирмы VAI процесс Finex [11], в котором используется мелкое (крупность до 8 мм) дешевое железорудное сырье. В процесс Finex предварительное восстановление руды протекает в реакторах с кипящим слоем, а затем последующее получение чугуна из частично металлизированного сырья - в печи-газификаторе. Процессы в печи-газификаторе агрегата Finex практически не отличаются от таковых в процессе Corex. Программа разработки и исследования технологии предусматривала переоборудование установки Corex производительностью 600 тыс. т чугуна в год в модуль Finex, испытание и отработку технологии, а затем строительство нового более производительного модуля. Вторая (новая) установка Finex производительностью 1,5 млн. тонн чугуна в год была запущена в апреле 2007 г. на том же заводе в Южной Корее (Posco) [3].

Комбинированный процесс DIOS разработан и испытан в Японии в период 1988-1996 гг. В настоящее время компания NKK занимается коммерциализацией этого процесса. Для освоения и отработки на заводе NKK (Япония) была построена опытная установка производительностью примерно 500 тонн чугуна в сутки [3].

Комплекс DIOS состоит из трех реакторов, объединенных в единую технологическую систему с газопроводами и устройствами подачи материалов: реактора кипящего слоя для предварительного нагрева руды, реактора кипящего слоя для предварительного восстановления подогретой руды и плавильно-восстановительного реактора, в который поступает нагретая и предварительно восстановленная на 15-20 % руда.

В процессе DIOS [12; 13] используется железная руда и уголь размером от нескольких микрон до 30 мм. При работе на опытной установке в качестве железорудного сырья использовались, в основном, гематитовая железная руда с общим содержанием железа от 62,7 до 67,3 % и некоксуемые угли с достаточно высоким содержанием летучих (до 32 %). Теоретически процесс может быть применен для переработки железосодержащих отходов. Уголь и флюсы поступают непосредственно в плавильно-восстановительный реактор. В этот реактор через вертикальную фурму подается кислород. Конструкция фурмы обеспечивает подачу кислорода одновременно с высокими и низкими скоростями. Кислород, подаваемый через сопла с высокими скоростями, служит для окисления углерода, а кислород, подаваемый через сопла с низкими скоростями, предназначен для дожигания газов. Хорошее перемешивание осуществляется дополнительной продувкой азотом через несколько донных фурм.

Существуют также вариации процесса - одностадийный процесс DIOS и дуплекс процесс DIOS. В одностадийном процессе предполагается исключить из схемы стадии нагрева руды и предварительного восстановления в кипящем слое и осуществлять загрузку руды непосредственно в реактор. Дуплекс процесс DIOS объединяет плавильный реактор и печь с вращающимся подом, куда поступают газы из реактора для предварительного восстановления руды.

Разработки процесса HIs melt [14; 15; 16] были начаты в 1984 г. австралийской компанией CRA (сейчас Rio Tinto Limited) и немецкой компанией Клоеснер с опытной эксплуатации горизонтального футерованного реактора, в котором уголь, флюсы и руда подавались в слой металла через фурмы, расположенные в поде печи. После того, как была опробована технология Ромелт



[17], процесс HIs melt претерпел существенные изменения. С 1997 г. установка HIs melt представляет собой вертикальный реактор (типа конвертера) с водяными холодильниками-стенками в реакционной зоне. Шихтовые материалы (руда, уголь) вдуваются в слой металла через специальные фурмы, расположенные в своде печи. Дутье, нагретое до 1200°C и обогащенное кислородом, подается через стационарную вертикальную фурму. Предусмотрен отстойник (металлосборник) для организации непрерывного выпуска металла.

На модернизированной опытной установке HIs melt в Kwinana (Австралия) с диаметром реактора 2,7 м, было выплавлено порядка 22100 т чугуна. В качестве железосодержащих материалов использовались как мелкодисперсная руда, так и губчатое железо и отходы сталеплавильного производства. В качестве энергоносителей применялся уголь с содержанием фиксированного углерода от 49 до 73 % и содержанием летучих от 10 до 38 %.

После экспериментов на опытной установке начались работы по коммерциализации технологии HIs melt. Проектная производительность пилотной коммерческой установки составила 820 тыс. т. чугуна в год. Строительство осуществлялось на месте существующей опытной установки. Запуск печи был осуществлен в 2007 г. В течение нескольких лет проводились попытки вывести завод на близкие к проектным показатели. Цель не была достигнута, а внесение изменений в проект (увеличение степени обогащения дутья кислородом, включение установки предварительного восстановления) было невозможно. В настоящее время завод остановлен, установка демонтирована.

Процесс Technored [18; 19] развивается в Бразилии совместным предприятием, объединяющим литейную и горнорудную фирмы. Он использует печь с низкой шахтой, в которую загружают сверху через специальное цилиндрическое загрузочное устройство окатыши, брикеты или агломерат на холодной связке, приготовленные с использованием специальных связующих веществ. В них наряду со связующими применяют портландцемент и органику, угольную мелочь и флюс. Опытно-промышленная установка построена на заводе

в Joinville (Санта Катарина) в Бразилии. Процесс испытан на опытной установке с производительностью 2 т/час.

Развитие процесса AusIron [20; 21] началось в начале 1990-х годов в Австралии на базе технологии Ausmelt для цветной металлургии. Первоначальной задачей было создание установки по переработки железистых песков. Процесс испытан на лабораторной опытной установке с производительностью по загружаемой шихте 1 т в сутки. В процессе AusIron используется руда, флюсы и высушенный кусковой уголь. Планировалось использовать различные железосодержащие материалы, в том числе металлургические отходы (пыль, окалину и др). В качестве топлива используется недефицитный уголь, газ, нефть или мазут. Разработана технология ввода в печь мелкого угля крупностью менее 1 мм. Все мелкодисперсные шихтовые материалы (влажность до 5%) не требуют предварительного окускования.

Технология AusIron и соответствующий агрегат очень близки к технологии и печи Ромелт [17]. Восстановление железа происходит из шлака замешанными в нем частицами коксового остатка угля, температура шлаковой ванны составляет 1450°C. Особенностью агрегата AusIron является конструкция вертикальных фурм, ранее применяемых при производстве цветных металлов. Фурма позволяет совмещать подачу топлива в шлаковую ванну и ее барботаж с подачей воздушно-кислородной смеси для дожигания отходящих газов. Фурма устроена таким образом, что по ее основному соплу в шлак подается мелкий уголь и воздух (или кислород). По дополнительным соплам, расположенным выше уровня шлака, подается воздух (кислород) для дожигания. Предполагается, что от 30 до 60% тепла, выделяемого при дожигании газа, будет возвращено в шлаковую ванну.

В настоящее время дальнейшее развитие и продвижение технологии осуществляет финская компания Outotec [22]. Компания позиционирует комбинацию двух процессов Circofer [23] (предварительная металлизация сырья до 70%) и последующее получение чугуна в печи AusIron. Пока данный проект в промышленном масштабе не реализован.

Технологии AISI и CCF (Cyclon Converter Furnace) изначально разрабатывались как независимые проекты. Проект AISI [24; 25] разработан Американским институтом чугуна и стали. Установка включает в себя два последовательно соединенных агрегата. Первый предназначен для нагрева шихты и предвосстановления. Второй – для окончательного восстановления и плавления. Плавно-восстановительный агрегат AISI подобен реактору DIOS. Шлак в вертикальном реакторе типа конвертера, продувается с помощью вертикальной фурмы кислородом. Для перемешивания ванны через донные фурмы подается азот. Опытный образец установки плавно-восстановительного агрегата AISI был построен на одном из заводов US Steel, но совместная работа двух агрегатов (печи кипящего слоя и плавного реактора) не испытывалась. В 1995 году было принято решение об объединении разработок с технологией плавного циклона (CCF) фирмы Corus в качестве агрегата предварительного восстановления.

Использование для предварительного восстановления плавного циклона, совмещенного с плавным реактором, является особенностью процесса CCF. Установка включает в себя два последовательных агрегата. Предварительное восстановление и частичное плавление происходят в циклоне, расположенном непосредственно над реактором жидкофазного восстановления. В плавном газификаторе (типа конвертера) происходит окончательное восстановление и формирование чугуна [26; 27].

Установка позволяет перерабатывать мелкую руду и различные пылевидные отходы металлургического предприятия. Железородные материалы в токе кислорода вдуваются через фурмы в циклон таким образом, что расплавленная и частично восстановленная (до вюстита) шихта стекает по водоохлаждаемым стенкам циклона в реактор. Через боковые стенки верхней части реактора непосредственно на шлак подается уголь. Шлаковая ванна продувается кислородом через наклонные водоохлаждаемые фурмы. Степень дожигания в плавно-восстановительном агрегате составляет около 25%. Получаемый на выходе из реактора восстановительный газ поступает в циклон, где

дополнительно дожигается. Степень дожигания в циклоне составляет 80% и более. Опытная установка CCF (диаметр циклона 2 м) производительностью 20 тонн в час по руде работала до 1999 года на заводе Ijmuiden (Голландия) фирмы Hoogovens.

Дальнейшее развитие этой технологии произошло в 2007 году благодаря сотрудничеству Tata Steel, консорциума Ultra-Low Carbon Dioxide Steelmaking (ULCOS), Corus (теперь Tata Steel) и Rio Tinto Group. Последние внесли свою технологию HIsmelt в окончательный проект установки, определив тем самым новое имя для процесса - HIsarna [28]. Сама печь представляет собой объединение в один агрегат плавильного циклона предварительного восстановления (верхняя часть - CCF) и плавильного реактора (нижняя часть - HIsmelt).

В 2010 году экспериментальный завод HIsarna был построен на Tata Steel Ijmuiden. Пилотная установка способна производить 60 тыс. тонн чугуна в год. На данный момент на установке проведено несколько успешных кампаний [29; 30] с устойчивым периодом работы около 20 часов.

Технология I-Meltor [31] разработана компанией Paul Wurth, главным образом, для переработки различных видов отходов металлургической промышленности совместно с процессом MNF (Primus) [32], либо самостоятельно. I-Meltor это специальная электродуговая печь с графитовыми электродами. Принцип процесса заключается в одновременной подаче сырья с восстановителем и плавления с помощью электродугового нагрева. На текущий момент работают три печи I-Meltor: пилотная с диаметром 2 м и мощностью 3 МВт, 3,5 м - 10 МВт и 6 м – 21 МВт.

Из известных отечественных разработок можно упомянуть технологию «МАГМА», развиваемую Уральской компанией «Технология металлов» [33]. Авторами предлагается уникальный многоцелевой металлургический агрегат, который, по мнению авторов, может перерабатывать любые отходы черной и цветной металлургии, несортированные коммунальные отходы, лом, радиоактивные отходы и т.д.

По конструкции агрегат напоминает мартеновскую печь с подачей кислорода в головки мартеновской печи. Предлагаемое авторами охлаждение стенок печи жидкометаллическим теплоносителем, подобно применяемому в атомной промышленности, вызывает некоторые вопросы относительно целесообразности такого подхода. Такая система и ее эксплуатация в металлургии весьма дороги и, скорее всего, это вызовет немало проблем с точки зрения безопасности. Проект универсального агрегата «МАГМА» пока не коммерциализован.

Из одностадийных следует выделить отечественную технологию Ромелт, которая является одним из первых процессов жидкофазного восстановления (запатентована в 1979 г., пуск и работа опытно-промышленной установки ПЖВ на НЛМК с 1985 по 1998 гг.) и в настоящее время находится в стадии коммерческой реализации. В Республике Союз Мьянма завершается строительство и начинается промышленное освоение первого полномасштабного завода Ромелт мощностью 200 тыс. тонн в год по чугуну [34].

Следует также отметить существование проекта двухзонной барботажной печи на базе технологии Ромелт. На данный момент ведутся пуско-наладочные работы небольшой пилотной установки с площадью пода около 1 м<sup>2</sup> [35].

Из новых разработок НИТУ «МИСиС» можно привести процесс плавки в кислородном реакторе [36]. В основе предлагаемого способа лежит процесс карботермического восстановления металлов из оксидов с использованием тепла окисления углеродистого топлива кислородом. Согласно предложенному способу, получение чугуна и ферросплавов осуществляется в реакторе, который представляет собой футерованный цилиндр с реакционными зонами (снизу вверх): жидкие металл и шлак; зона подачи кислородного и воздушного дутья через нижние фурмы в топливную насадку; зона смеси нагретых углеродистого топлива и рудного сырья. Можно отметить, что данный процесс больше ориентирован на производство ферросплавов [37].

При производстве пердедельного чугуна по предлагаемому способу [36] в футерованную магниезиальными огнеупорами низкошахтную печь периодически

загружают рудо-угольные брикеты (железная руда, угольная пыль), кусковой кокс, известняк. В реактор подают кислородно-воздушное дутье, причем часть кислорода и воздуха подают в зону коксовой насадки. Температура металла в реакторе поддерживается на уровне 1550-1600 °С, температура отходящих газов в зоне дожигания - 1800°С.

Общим для всех рассмотренных процессов является отказ от применения дорогостоящего и дефицитного кокса в качестве топлива и восстановителя. Во всех технологиях используют дешевые марки некоксуемых энергетических углей. Исключение составляет только процесс COREX и плавки в кислородном реакторе, в которых в состав угольной шихты входит кокс.

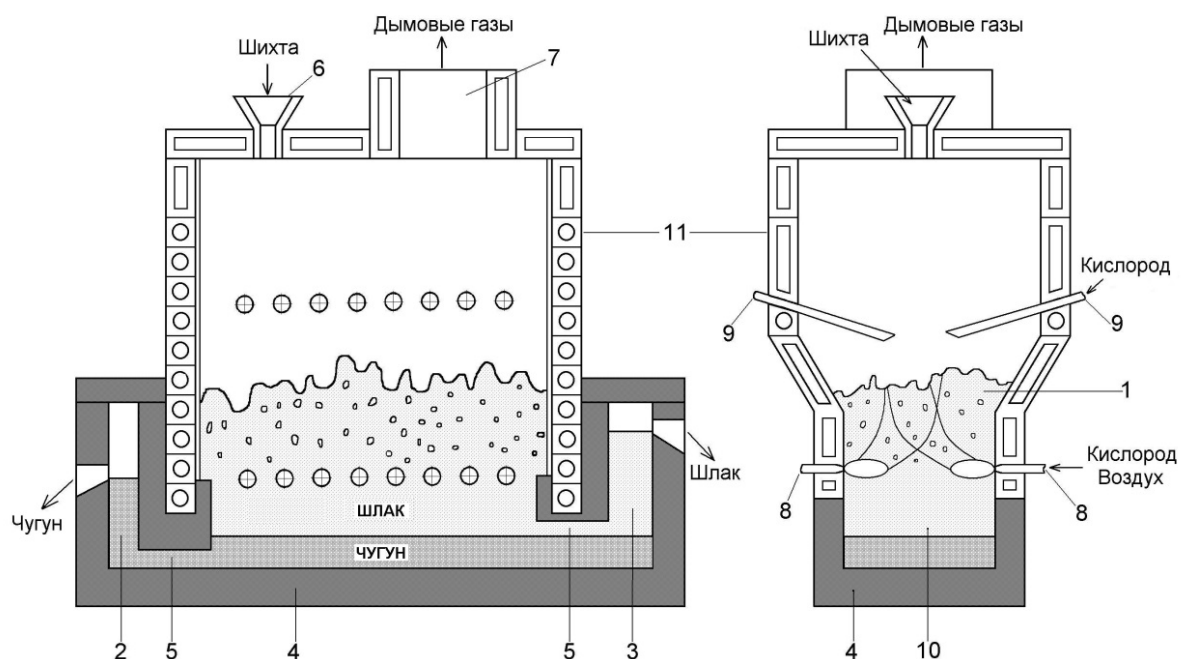
Получаемый в данных процессах металл по своим характеристикам (таблица 1) близок к передельному чугуна, но имеет несколько меньшее содержание углерода, низкие концентрации кремния и марганца. Содержание серы, напротив, обычно выше, что обусловлено заменой кокса углем.

Таблица 1 - Состав (масс. %) и температура металла различных процессов жидкофазного восстановления

Процесс	Состав (масс. %) и температура металла					
	C	Si	Mn	S	P	T, °C
COREX	4,3	0,3	0	0,04	0,09	1480
DIOS	3,0 – 4,0	< 0,05	~ 0,1	0,15 – 0,25	0,05 – 0,10	1500
CCF	2 – 4	~0,05	0	0,25	0,05 – 0,1	1400–1500
HIsmelt	4,3±0,2	0	0,04±0,02	0,1±0,1	0,03±0,01	1480±15
TECNORED	3,6–4,0	0,6 – 1,0	0,25–0,30	< 0,05	< 0,04	н.д.
AusIron	1,7–4,0	0,06–0,18	н.д.	0,02–0,08	0,01 – 0,1	1440–1480
Ромелт	4–5	0,01–0,1	0,1–0,15	0,025–0,08	0,05 – 0,10	1350–1450
HIarna	4-4,5	<0,02	<0,02	0,2-0,03	<0,03	1400-1450
Кислородный реактор	4,5	0,6	0,1	0,03	0,1	1550-1600

У большинства внедоменных способов получения чугуна есть одна общая особенность. Она состоит в том, что заключительные стадии всех процессов связаны с жидкофазным восстановлением. В связи с этим более подробно рассмотрим одностадийную технологию Ромелт, в которой основным и доминирующим является именно жидкофазное восстановление железа из шлакового расплава.

Обобщение и анализ результатов эксплуатации опытно-промышленной печи Ромелт подробно представлены в книге под редакцией В.А. Роменца [17]. В технологии Ромелт единственным агрегатом является плавильный реактор (рисунок 1). Это неподвижная горизонтальная ванна, в которой происходит весь цикл превращений железорудного сырья, формирование чугуна и шлака, газификация топлива.



- |                                      |                            |
|--------------------------------------|----------------------------|
| 1. Барботируемый шлак                | 7. Дымоотводящий патрубок  |
| 2. Металлический отстойник           | 8. Барботажные фурмы       |
| 3. Шлаковый отстойник                | 9. Фурмы для дожига        |
| 4. Под печи с огнеупорной футеровкой | 10. Спокойный шлак         |
| 5. Перетоки                          | 11. Водоохлаждаемые панели |
| 6. Загрузочная воронка               |                            |

Рисунок 1 - Схема печи Ромелт

Температура шлаковой ванны составляет примерно 1400-1450 °С. В области металлической ванны используется огнеупорная футеровка; выше, в шлаковой ванне и в области дожигания - водоохлаждаемые металлические кессоны. На поверхности кессонов образуется шлаковый гарнисаж, который практически не взаимодействует со шлаковым расплавом и предотвращает перегрев водоохлаждаемых панелей.

Для отдельного выпуска металла и шлака применяются футерованные камеры отстойники, расположенные либо оппозитно с торцевых сторон печи, либо последовательно с одной стороны. Отстойники соединены с рабочим пространством каналами различной высоты. Они обеспечивают отдельное поступление металла и шлака в металлический и шлаковый отстойники. В отстойниках имеются отверстия для выпуска металла и шлака, расположенные на разных уровнях.

Особенностью печи Ромелт является наличие двух рядов водоохлаждаемых фурм. Нижние фурмы предназначены для подачи в шлаковую ванну дутья, обогащенного кислородом. Активная продувка (барботаж) шлаковой ванны дутьем приводит к интенсификации тепло- и массообменных процессов в шлаке.

В шлаковой ванне затраты тепла на плавление и восстановление шихтовых материалов превышают тепло, полученное от горения углерода до СО на нижних фурмах. Поэтому принципиальной особенностью процесса является дожигание выделяющихся из ванны газов (СО, Н<sub>2</sub>) и летучих угля кислородом, который подается через верхние фурмы. Дожигание газов до СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О позволяет вернуть тепло в ванну и обеспечить переработку сырья. Реализация такого принципа обеспечивает осуществление процесса в одну стадию в одном агрегате.

Рабочее пространство плавильного реактора находится под небольшим разрежением, поэтому не требуется различных шлюзовых устройств, используемых в агрегатах, работающих под давлением. Шихта падает на поверхность шлакового расплава, железорудные материалы и флюсы быстро прогреваются, плавятся и растворяются в шлаке. Уголь проходит стадию пиролиза, измельчается и обогащает отходящие газы углеводородами летучих.



Благодаря активному барботажу, частицы коксового остатка угля замешиваются в шлаковую ванну. Выше уровня нижних фурм находится область барботируемого шлака, ниже – область спокойного шлака, граничащая с металлом. Восстановление железа и формирование капель чугуна происходят в барботируемом шлаке, содержащем при нормальной работе печи 1,5-3 % Fe<sub>общ</sub>.

Железо восстанавливается замешанными в шлак частицами коксового остатка угля, углеродом капель чугуна и пузырями CO и H<sub>2</sub>. Капли восстановленного железа науглероживаются и, по мере роста, под действием собственного веса опускаются через область спокойного шлака на подину печи, образуя металлическую ванну.

Чугун, получаемый в процессе Ромелт (таблица 1), содержит незначительные количества марганца и кремния, что является благоприятным фактором при выплавке стали. Малое содержание этих примесей обусловлено особенностями механизма восстановления различных элементов.

Сера, содержащаяся в шихтовых материалах, как правило, примерно на 90% удаляется в газовую фазу, остальная - почти полностью переходит в чугун. В шлаках печи Ромелт содержание серы в 5 – 10 раз меньше, чем в доменном шлаке.

## **1.2 Механизм процесса жидкофазного восстановления**

При обозначении зависимостей использована следующая символика. Если вещество является компонентом газовой фазы или чистым конденсированным веществом, то оно обозначается его химической формулой. Для компонента шлакового раствора его формула заключается в круглые скобки, а для компонента металлического раствора – в квадратные скобки.

Восстановление оксидов железа из шлакового расплава углеродом является сложным, многостадийным, гетерогенным процессом, в котором исходным базовым восстановителем является твердый углерод C(s). По мере образования и накопления железоуглеродистых расплавов становится возможным восстановление углеродом, растворенным в металле [C]. Конечные стадии

восстановления растворенной в шлаке закиси железа (FeO) и образования железоуглеродистых расплавов традиционно описывают суммарными реакциями:



Жидкофазное восстановление (1) и (2) является эндотермическим и требует подвода теплоты. Обычно процесс протекает при температуре выше 1400 °С. По сути дела, уравнения (1) и (2) - это уравнения материальных балансов, которые не отражают физико-химического механизма процессов. Следует выделить две возможные стадии такого механизма. Первая стадия - это восстановление на поверхности газового пузырька в шлаке по реакции:



Для развития газового восстановления (3) необходима рекомбинация образующегося  $\text{CO}_2$ , которая осуществляется на второй стадии за счет твердого (4) или растворенного в металле (5) углерода:



Суммарные процессы реакции (3) с реакциями (4) и (5) приводят к уравнениям материальных балансов (1) и (2), соответственно. Науглероживание железа через газовую фазу возможно по реакции, обратной реакции (5), и требует обязательной рекомбинации  $\text{CO}_2$  твердым углеродом (4). Это приводит к результирующему уравнению:

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

Контакт расплава с твердым углеродом, безусловно, усиливает его науглероживание (6) путем прямого растворения углерода. Этому способствует смачивание поверхности углеродсодержащего материала (УМ) малоуглеродистыми расплавами железа.

На процесс жидкофазного восстановления железа из шлака оказывает влияние большое количество факторов, среди которых следует отметить:

- характеристики углеродного восстановителя (реакционная способность, зольность и др.);
- состав и свойства шлака (основность, вязкость, содержание железа);
- температура шлаковой ванны;
- форма соединений железа в шихте и шлаке;
- содержание примесей (сера, фосфор и пр.) в углеродсодержащих и шихтовых материалах.

Работы, посвященные изучению жидкофазного восстановления железа из шлаков, можно подразделить на два типа. В первых, более многочисленных, использованы данные лабораторных экспериментов, имитирующих процессы, происходящие в реальных агрегатах. Вторые основаны на данных, полученных непосредственно на промышленных и опытно-промышленных установках жидкофазного восстановления.

Из рассмотренных далее публикаций, относящихся к первому типу, можно выделить работы, основанные на восстановлении твердым углеродом [38-59], углеродом металла [60-73] и ряд работ [74-79], где исследовано восстановление железа из шлаков как твердым углеродом, так и углеродом, растворенным в металле. Отметим, что при восстановлении твердым углеродом, по мере развития процесса, становится возможным восстановление углеродом, растворенным в образующемся металле.

В большинстве работ по восстановлению шлака твердым углеродом эксперименты проводили при атмосферном давлении в инертной атмосфере.

Восстановителем чаще всего являлся графит, а также кокс и коксовые остатки углей (КОУ). Применяемые экспериментальные методики основывались на выдержке железистого шлака в графитовом или керамическом тигле с плоским графитовым дном, введении в шлак неподвижного/вращающегося углеграфитового стержня или сферической частицы; в работах [57-59; 79] использовался метод лежащей капли.

Изучение восстановления углеродом металла [60-74; 76; 77; 78] проводилось, как правило, по двум базовым методикам. В первой жидкий шлак контактировал с металлическим расплавом существенно большей массы [60-65; 73; 74; 76; 77]. При этом восстановление закиси железа осуществлялось насыщенным железоуглеродистым расплавом, концентрация углерода в котором практически не менялась. Несколько иная методика использовалась в работах [66; 67; 69–72; 78]. В этом случае, наоборот, масса шлака значительно превышала массу металла, и в экспериментах изучали взаимодействие капли металла, содержащей различное количество растворенного углерода, со шлаком. Измеряемая скорость процесса обезуглероживания металла одновременно являлась характеристикой скорости восстановления ( $\text{FeO}$ ).

Характерными методами анализа и определения скорости восстановления в различных исследованиях являлись:

- отбор проб шлака и химический анализ на содержание железа;
- анализ образцов металла на остаточное содержание углерода;
- гравиметрический метод измерения убыли массы тигля с расплавом шлака;
- волюмометрический метод получения непрерывной временной зависимости выделившегося  $\text{CO}$  ( $1 \text{ см}^3$  при н. у. соответствует восстановлению примерно  $3,2 \text{ мг FeO}$ );
- масс-спектрометрический анализ отходящих газов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ;
- рентгеновская спектрометрия закаленных образцов шлака;
- контроль за изменением давления в постоянном объеме (CVPI);

– рентгеновская флюороскопия - непрерывное наблюдение за ходом реакции (in situ).

Практически во всех исследованиях приводятся температурные режимы экспериментов, составы шлаков, отдельные характеристики использованных УМ. Неоднократно подтверждено, что увеличение температуры приводит к ускорению процесса восстановления. Скорость восстановления существенно зависит от состава шлака и, прежде всего, от содержания железа и соотношения основных шлакообразующих компонентов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

Снижение скорости восстановления при уменьшении основности шлака отмечается в [44]. По данным [39] увеличение основности шлаков  $\text{CaO-SiO}_2$ -10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -8 %  $\text{FeO}$  от 0,6 до 1,4 приводит к заметному росту скорости восстановления.

Возрастание скорости восстановления при увеличении концентрации железа в шлаке отмечается в большинстве исследований. Следует отметить, что доминирующее валентное состояние железа в используемых шлаках, как правило, не приводится. Только в отдельных работах [9; 10; 57-59; 66] отмечается, что метод приготовления синтетических шлаков минимизировал долю ионов трехвалентного железа.

Заметно меньше внимания уделяется характеристикам используемых углеродсодержащих материалов (УМ). В частности, чистота использованного графита, зольность материалов, наличие примесей. Необходимо отметить, что имеется не так много исследований, где сравнивается восстановительная способность коксовых остатков (КОУ) различных углей [52; 55; 57-59; 78], в том числе энергетических с высоким содержанием летучих, примесей серы и обладающих повышенной зольностью.

Практически во всех исследованиях отмечается обнаружение капелек восстановленного металла на поверхности и в порах УМ или капелек и пленок на поверхности шлака. Образование капель железоуглеродистых расплавов может оказывать определенное влияние на кинетику протекания реакции восстановления в целом за счет растворенного углерода (2), чему способствует

большая поверхность капелек металла. Такой эффект возникает из-за науглероживания восстановленных капелек металла и восстановления FeO растворенным углеродом (2).

Работа [63] позволяет сравнить при прочих равных условиях экспериментов скорости восстановления по FeO ( $10^4$  моль/см<sup>2</sup>·с) для чистых оксидов железа FeO (3,55), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (5,41) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,82) при 1420°C растворенным в металле углеродом. Подобное небольшое различие на фоне увеличения значений сохраняется и при увеличении температуры до 1520 °C и 1620 °C. В целом, по представленным данным, скорости можно считать сопоставимыми, однако порядок значений больше, чем для скоростей восстановления реальных расплавов.

Влияние большого количества факторов в совокупности с применением различных методик эксперимента и методов анализа затрудняет сравнение имеющихся в литературе кинетических данных по жидкофазному восстановлению железа. Это связано, прежде всего, с различием валентности оксидов железа и их концентрации, состава шлаков по базовым компонентам, разницей температурных параметров экспериментов, реакционной способностью образцов восстановителя. Тем не менее, исходя из проведенного в работах [76; 78; 80] анализа имеющихся кинетических данных, можно выделить некоторые общие закономерности.

Значения скорости реакции (1) в большинстве работ имеют значения  $10^3$  моль м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, однако имеется существенный разброс данных в этом пределе. Порядок реакции по FeO, меняется от 1 до 2,1 и может принимать промежуточные значения.

В отличие от восстановления твердым углеродом (1), большинство исследователей сходятся во мнении о первом порядке реакции (2) по FeO. Скорость процесса закономерно возрастает при увеличении содержания FeO и/или реакционной поверхности (массы металла). Приведенные значения скоростей восстановления меняются почти на порядок от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> в зависимости от присутствия в металле примесей серы и концентрации FeO в шлаке.

На основании данных прямых наблюдений (*in situ*), в [45] впервые был предложен следующий механизм восстановления:

- а) Образование молекул СО на межфазной поверхности углерод–шлак.
- б) Зарождение маленького газового пузырька.
- в) Рост пузырька за счет протекания реакции (3) на границе шлак–газ и реакции (4) на границе газ–углерод.
- г) Достижение пузырьком критического размера, его отрыв от поверхности графита и всплытие.

Шлак моментально контактирует с графитом, и повторяются стадии (а)–(г). Для стабильного развития процесса необходимы стадии подвода реагирующих веществ к реакционным поверхностям, которые включают:

- д) Перенос FeO из объема шлака.
- е) Перенос молекул СО и СО<sub>2</sub> между поверхностями раздела: газ–шлак и газ–углерод.

В случае восстановления растворенным углеродом на межфазной поверхности газ–шлак происходит восстановление FeO по реакции (3), но рекомбинация образовавшихся молекул СО<sub>2</sub> осуществляется на поверхности металлической фазы растворенным углеродом (5). Кроме того, помимо стадий переноса (д-е) необходим подвод углерода из объема металла к реакционной поверхности. Развитие процесса восстановления (2) приводит к росту и отрыву от поверхности металла газовых пузырей. В настоящее время абсолютное большинство исследователей сходятся во мнениях и признают приведенную выше модель восстановления.

Общая скорость восстановления обуславливается комбинацией всех этих процессов (а-е) и может определяться той или иной стадией. В качестве контролирующих стадий обычно рассматривается подвод FeO к межфазной поверхности газ–шлак (диффузионный контроль) и газификацию углерода (кинетический контроль). Как правило, в большинстве случаев, как и в условиях технологий жидкофазного восстановления, реализуется смешанный контроль.

Только в определенных случаях можно выделить четко выраженную контролируемую стадию процесса.

Диффузионный контроль реализуется при малой концентрации  $\text{FeO}$  и большой реакционной способности УМ. Данному процессу способствует низкая температура и отсутствие дополнительного перемешивания. При большом содержании  $\text{FeO}$  и малой реакционной способности УМ, наоборот, определяющим фактором становится кинетический контроль.

Из большого количества работ следует выделить публикации, автором которых является R.J. Fruehan [51; 52; 66; 81; 82]. В работе [51] наиболее содержательно представлено восстановление железа твердым углеродом из шлака с различными исходными концентрациями  $\text{FeO}$ . Восстановителями являлись графит, кокс и КОУ различной формы (плоского образца на дне тигля, цилиндрического стержня и сферы).

При одинаковой концентрации  $\text{FeO}$  (8 %) для всех образцов в статических условиях скорость процесса примерно одинакова. Существенного влияния формы и типа УМ на скорость восстановления не обнаружено. Незначительные различия авторы связывают с присутствием зольного остатка, однако значения зольности материалов не приводятся.

Средний порядок реакции (1) по  $\text{FeO}$  (1,51) меняется от 1,43 (2-5 %  $\text{FeO}$ ) до 1,67 (5-10 %  $\text{FeO}$ ). При вращении стержня УМ, происходит существенное увеличение скорости восстановления, из-за более быстрого отрыва газовых пузырей и лучшего перемешивания шлака. Это влияние увеличивается с уменьшением концентрации  $\text{FeO}$  в шлаке. Тем самым подтверждается, что одной из контролирующих стадий восстановления является диффузия  $\text{FeO}$  из объема шлака к поверхности газ–шлак (д). По мнению авторов, наиболее вероятен смешанный контроль процесса. Восстановление, возможно, определяется не только реакцией (4) и стадией переноса  $\text{FeO}$  в шлаке (д), но и реакцией (3) и стадией переноса газа (е).

В работе [81], с учетом данных о реакционной способности образцов графита и кокса [82], повторно проанализированы результаты [51]. Для графита,



имеющего почти в 5 раз большую реакционную способность, скорость восстановления определяется, прежде всего, массопереносом в шлаке (д) и при концентрациях FeO более 5 % скоростью реакции на границе газ–шлак (3).

В работе [66], посвященной исследованию поведения капель металла в шлаковом расплаве, выявлено, что скорость восстановления весьма чувствительна к содержанию серы в металле и снижается с увеличением ее концентрации. Сера, обладая большой поверхностной активностью в металле, блокирует межфазную поверхность газ–металл и препятствует реакции (5). Добавление 0,1 % серы в металл уменьшает скорость восстановления в 2-6 раз.

Наблюдения за поведением капель металла в шлаке [66] показали, что они имеют сферическую форму и окружены газовым гало, которое способствует флотационному перемещению капель, находящихся во взвешенном состоянии, по всему объему шлака. Развитие процесса восстановления (2) приводит к росту и отрыву от поверхности металла газовых пузырей. Перемешивание шлака выделяющимися газовыми пузырьками CO увеличивает скорость реакции. Константа скорости увеличивается при возрастании скорости газовыделения. Барботаж шлака выделяющимся газом обеспечивает обновление его состава на реакционной поверхности и конвективное перемешивание. Этому способствует и флотация капель металла в шлаке.

Из относительно недавно опубликованных экспериментальных исследований следует упомянуть работы [57-59; 79], посвященные исследованию восстановления FeO из шлаков системы FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> углеграфитовыми материалами, в том числе коксовыми остатками от различных углей. В экспериментах использовалась методика лежащей капли, когда на подложку из УМ помещается образец шлака, а затем нагревается до требуемой температуры. Основные аспекты сделаны на изучении скорости восстановления железистого шлака различными УМ и микроструктурных превращениях.

Исследования [57; 58] показали, что графит и кокс, у которых низкие реакционные способности взаимодействия с CO<sub>2</sub>, обладают наивысшими скоростями восстановления FeO из шлака. Это обусловлено преимущественным

формированием жидких капелек расплава Fe-C, высокой скоростью химической реакции, связанной с газификацией  $\text{CO}_2$  расплавом Fe-C, и перемешиванием шлака образующимися газовыми пузырьками. Напротив, в КОУ из битуминозного угля образование CO происходит преимущественно через газификацию твердого углерода. В результате шлак не перемешивается выделяющимся газом, и скорость восстановления FeO становится ограниченной массообменом в фазу шлака.

Необходимо отметить отсутствие характеристик использованных УМ и корреляции результатов с содержанием примесей серы в УМ. В этих исследованиях используется методика лежащей капли, которая плохо моделирует жидкофазное восстановление, особенно применительно к промышленным агрегатам. Это подчеркивают и авторы, отмечая, что полученные скорости восстановления относятся к специфике методики.

Публикации второго типа, в которых исследования основаны на промышленном опыте использования агрегатов жидкофазного восстановления, в последнее время практически не встречаются. Исключение составляют относительно недавно опубликованные экспериментальные результаты опытных компаний на печи Hisarna [30] и освоения небольшой печи Ромелт в Казахстане [83], позже реконструированной в печь Ванюкова для производства медного штейна [84]. Скорее всего, данная тенденция связана с отсутствием новых опытно-промышленных установок и масштабного внедрения в черную металлургию технологий плавки в жидкой ванне.

Наибольшее число из представленных работ данного типа связано с технологией Ромелт. Это не случайно, так как жидкофазное восстановление является доминирующим и определяющим в данном процессе. Первые опубликованные исследования связаны с освоением процесса, изучением свойств и состава шлака, металла, угольных частиц, распределением примесных элементов [85–88].

Отдельно следует выделить работы, посвященные изучению поведения серы в процессе [87-90]. Отмечается, что сера, содержащаяся в шихтовых

материалах, примерно на 90 % удаляется в газовую фазу. В шлак переходит примерно 7 %, в металл – около 3 %. Понижение температуры приводит к росту концентрации серы в металле и шлаке. Практика освоения технологии Ромелт показала, что при содержании пиритной серы в угле примерно 0,3 % процесс позволяет получать содержание серы в металле в пределах 0,03-0,07 %.

Вопросы стабильности процесса Ромелт рассмотрены в [91; 92], расчеты материальных и тепловых балансов в [93, 94], механизма процесса, морфологии шлака и поведения угля в [78; 95-99].

Распределение капель металла и частиц угольного остатка по высоте шлаковой ванны приведено в работе [100]. Максимальное содержание капель металла отмечено в области спокойного шлака. В приповерхностном слое находятся более мелкие капли (1,6-3,2 мм), а для нижнего слоя барботируемого шлака характерно преобладание более крупных капель (3,2-7 мм).

По оценкам [101], около трети суммарной площади поверхности капель приходится на подфурменную зону, где сосредоточено около половины всей массы капель металла. Отмечается увеличение доли крупных капель в спокойном слое. Время нахождения капли в шлаке оценено в 13 мин.

Среди угольных частиц преобладает (по массе) фракция 3,2–7 мм. В приповерхностном слое ее содержание составляет 40 %, а в нижнем слое барботируемого шлака 55 %. По данным [100; 101], суммарная площадь поверхности капель металла и угольных частиц оценивается в несколько тысяч квадратных метров, что на порядки превышает площадь печи.

По данным [101], основной вклад в интегральную скорость восстановления железа вносит прямой контакт частиц угля со шлаком – 60-80 %; восстановление через газовую фазу углем в газовых пузырьках и в поверхностном брызговом слое составляет 10-25 %; восстановление углеродом капель металла – 10-15 %. Следует отметить, что данные результаты получены для низкой производительности печи 0,25-0,5 т/м<sup>2</sup> в час.

Механизм жидкофазного восстановления, предложенный для процесса Ромелт [95], включает следующие стадии:

- 1) образование шлака и газовых пузырьков;
- 2) адсорбция закиси железа на межфазной поверхности газ–шлак;
- 3) химическая реакция восстановления закиси железа в адсорбционном слое;
- 4) образование зародышей металлической фазы и их науглероживание;
- 5) рост зародышей металлической фазы и образование первичных капель металла;
- 6) регенерация газовой фазы и рост капель металла в активных пузырьках, содержащих частицы угля;
- 7) укрупнение капель металла и их взаимодействие со шлаком;
- 8) осаждение крупных капель в зону жидкого металла.

Жидкофазное восстановление происходит на межфазной поверхности газ–шлак в газовых пузырьках барботируемого шлака, рост и образование крупных капель металла возможно только в пузырьках с частицами угля. Отмечается, что процессы на межфазной поверхности газ–металл могут оказывать доминирующее влияние на состав первичных капель металла.

Основные стадии механизма жидкофазного восстановления железа в печи Ромелт [95] нашли свое подтверждение в [96; 97], где рассматривается морфология и свойства быстрозакаленных образцов шлака из печи Ромелт и частиц угольного остатка в этих образцах. Отмечена устойчивость капель металла (до 1 мм) на межфазной поверхности газ–шлак в активных пузырьках с частицами коксового остатка угля. В порах угольного остатка обнаружены мелкие капельки чугуна (до 0,1 мм), а на поверхности - мельчайшие сфероидальные частицы металлической фазы (10 мкм и менее). Множество подобных частиц находится на поверхности шлака под частицей коксового остатка угля.

Вопросы, касающиеся начальных стадий восстановления железа, морфологии и структурных составляющих шлаков Ромелт, подробно рассмотрены в [78; 98; 99]. Количество газовых пор в шлаке уменьшается с глубиной. Содержание капель металла и углеродных частиц в поверхностном слое ванны в несколько раз больше, по сравнению с их количеством в объеме.

Концентрация углерода в каплях металла этого слоя близка к насыщенным расплавам Fe–C и не зависит от размера. В каплях металла в объеме шлака концентрация углерода заметно ниже насыщенной и тем меньше, чем меньше размер капель [78].

Следует отметить предложенный в [78] флотационный механизм жидкофазного восстановления железа и формирования чугуна в процессе Ромелт. Первичным продуктом восстановления являются капли малоуглеродистых расплавов железа. Насыщение углеродом и укрупнение капель металла, т.е. окончательное формирование чугуна, происходит в обогащенном углеродными частицами поверхностном слое шлаковой ванны.

Обобщая анализ литературных данных по жидкофазному восстановлению железа отметим, что влияние на процесс восстановления таких факторов, как состав шлака, температура ведения процесса, наличие примесей достаточно хорошо изучены, и согласуются во всех рассмотренных исследованиях. Однако, до сих пор нет единого мнения о контролирующих стадиях в механизмах восстановления, хотя общие представления практически совпадают. Восстановление закиси железа осуществляется как твердым углеродом, так и углеродом, растворенным в металле. В условиях, близких к технологиям жидкофазного восстановления, стадии массопереноса существенно облегчаются интенсивным барботажем и перемешиванием шлака, что позволяет считать скорости восстановления твердым и растворенным в металле углеродом сопоставимыми и говорить о примерно одинаковом вкладе данных механизмов в процесс жидкофазного восстановления.

### **1.3 Анализ производственных кампаний печи Ромелт**

Проведенный в работе анализ данных (таблица 2) различных кампаний на опытно-промышленной печи Ромелт, проработавшей около 15 лет на НЛМК, выявил четкую зависимость производительности печи от вида перерабатываемого

сырья и соотношения в нем оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ) при использовании одного и того же восстановителя – угля марки ОС (отошенно-спекающийся).

Таблица 2 – Показатели переработки различного сырья на опытно-промышленной печи Ромелт (НЛМК)

Показатель	Окалина МНЛЗ	Смесь конвертерного и доменного шламов	Гематитовая стойленская руда
Содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$ , %	~ 81 (до 50 % $\text{Fe}_{\text{Me}}$ )	51-56	57-59
Среднее содержание $\text{FeO}$ , %	27	40	12
Среднее содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	10,5	40	71
Отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$	0,4-0,5	0,9-1,1	5-6
Содержание шлакообразующих, %	до 5	до 15	до 15
Содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в шлаке печи Ромелт, %	1-1,5	2,5-3,0	3-6 и более
Производительность печи Ромелт по чугуноу, т/час	30-36	16-18	10-12

При соотношении оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ) менее единицы производительность печи ограничивалась возможностями системы охлаждения, а концентрация железа в шлаке сохранялась на допустимом уровне в 3 %. Однако, при переработке гематитовой руды фактором, лимитирующим производительность, стал рост содержания железа в шлаке выше допустимого уровня. При попытках поднять производительность он продолжался, что, в конечном итоге, приводило к контакту высокожелезистого шлака с чугуном на подине печи и вскипанию шлаковой ванны.

Согласно данным [102] по содержанию двух- и трехвалентного железа на разных горизонтах ванны печи Ромелт, в шлаке содержится значительное количество трехвалентного железа. Соотношение  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  составляет 0,75-0,95. При переработке конвертерных шламов соотношение  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  также близко к 1.

Практика показала, что степень окисления железа в исходном сырье имеет существенное значение для жидкофазного процесса получения чугуна Ромелт. Особое значение этот вопрос приобретает при переработке железосодержащих отходов и рудного сырья, содержащего, в основном, трехвалентное железо.

По сложившимся представлениям жидкофазное восстановление железа из шлака осуществляется углеродом, и конечной стадией процесса является восстановление двухвалентного железа ( $\text{FeO}$ ) по реакциям (1) и (2). При использовании железорудного сырья, содержащего трехвалентное железо, в шлаке может появляться заметное количество ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Это может существенно сказываться на кинетике процесса восстановления и формировании чугуна. Однако, вопросы растворения и диссоциации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шлаковых расплавах и последующего восстановления оксидов железа при характерных для жидкофазного процесса температурах (1400-1450°C) и концентрациях железа в шлаке (1-5%) в литературе практически не представлены.

Наиболее полное и всестороннее исследование вопроса соотношения ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и ( $\text{Fe}^{3+}$ ) в шлаках было проведено в классической работе Ларсена и Чипмана [103], хотя авторы и ограничились экспериментами только при одной температуре 1550 °C, которая несколько выше обычной для технологий жидкофазного получения чугуна. Равновесные значения доли трехвалентного железа определены после выдержки образцов шлаков в потоке газа с разной величиной  $P_{\text{O}_2}$  (по мере снижения): воздух,  $\text{CO}_2$ , две смеси  $\text{CO}_2$ -CO с отношениями  $\text{CO}_2/\text{CO}$  11,4 и 2,5. Для системы  $\text{CaO-SiO}_2$  использованы три базовых шлака с отношениями основности  $\text{CaO/SiO}_2$ , равными 0,54, 1,306 и 2,235. Навеску базового шлака и смеси оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  общей массой 1 г выдерживали в платиновом тигле 1,5-2 час. Закаленный образец анализировали на ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) и ( $\text{Fe}^{2+}$ ) или ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Вне зависимости от основности шлака, доля ( $\text{Fe}^{2+}$ ) заметно возрастает при уменьшении  $P_{\text{O}_2}$ , а при понижении основности – для любой атмосферы. Статистически достоверные данные получены при общем содержании железа более 10 мол. %, а для меньших концентраций ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) проведены лишь единичные опыты в шлаках со значениями основности 0,54 и 1,306. Тем не менее, можно отметить, что снижение ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) в этой области приводит к увеличению доли ( $\text{Fe}^{2+}$ ). В атмосфере воздуха при ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) менее 10 мол. % доля двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) в шлаке с основностью 1,306 составляет около 20 %, а в кислом шлаке с основностью 0,54 – примерно 40 %.

В работе [104] определены мольные доли  $X_{(\text{FeO})}$  и  $X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  при равновесии шлаков системы  $\text{CaO-SiO}_2$  разной основности с воздушной атмосферой при температурах 1400 °C, 1500 °C и 1600 °C. В большинстве опытов значения ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) были на уровне около 20 %, и только три опыта при 1600 °C проведены с ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ )  $\approx$  2 %. Следует отметить, что для технологий получения чугуна, связанных с восстановлением в жидкой ванне, характерное содержание железа ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) в шлаке не превышает 5 %.

Анализ данных [104] позволяет отметить, что при любой основности шлака доля двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) увеличивается с ростом температуры, а при постоянной температуре, как и по данным [103], возрастает при уменьшении основности шлака. Например, при основности  $\approx$  1 и ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ )  $\approx$  20 % доли ( $\text{Fe}^{2+}$ ) при 1400 °C, 1500 °C и 1600 °C составляют примерно 13 %, 18 % и 26 %, соответственно, т.е. наблюдается почти двукратное увеличение доли ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Аналогичный рост доли двухвалентного железа наблюдается для шлаков с основностью 0,8 и ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ )  $\approx$  17 %, а также при  $\approx$  1,6 и ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ )  $\approx$  22 %. Увеличение доли ( $\text{Fe}^{2+}$ ) при снижении основности этих шлаков также имеет место для всех температур. При 1400 °C получены значения 7 %, 13 % и 17 % для шлаков с величиной основности 1,6, 1 и 0,8, соответственно. Авторы объясняют такую зависимость амфотерным характером оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Зависимость доли ( $\text{Fe}^{2+}$ ) от общего содержания железа в шлаке, из данных [104] может быть проанализирована только при основности  $\approx 1$  и  $1600^\circ\text{C}$ . В этих условиях не наблюдается явной зависимости, и доля ( $\text{Fe}^{2+}$ ) составляет примерно 24 % в шлаках со значениями ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) 2,2 %, 11,3 %, 20,0 % и 27,2 %.

Результаты [103] и [104], в целом, хорошо согласуются. Равновесная доля двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) повышается при уменьшении основности шлака. Однако полученные данные не вполне отвечают условиям процессов жидкофазного восстановления железа. Главной целью этих работ было получение данных для последующего расчета активностей  $a_{(\text{FeO})}$  и  $a_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  применительно к сталеплавильным процессам [104] и [105]. Эта направленность предопределила выбор условий экспериментов: высокие значения температуры и содержания ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) и, главное, достижение равновесия шлаков с газовой фазой.

Исходя из проведенного анализа производственных кампаний и обзора литературных данных, были сформулированы основные задачи и цели исследования, имеющие практическую значимость для процесса жидкофазного восстановления железа. **Целью настоящей работы** является изучение физико-химических особенностей жидкофазного восстановления оксидов железа углеродсодержащими материалами, выявление общих закономерностей, разработка практических рекомендаций по совершенствованию технологии Ромелт.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучение диссоциации гематита в шлаковом расплаве;
2. Выявление особенностей жидкофазного восстановления двух- и трехвалентного оксида железа из шлака;
3. Исследование влияния свойств углеродсодержащих материалов на восстановление оксидов железа из шлака;
4. Разработка рекомендаций и новых схем переработки железосодержащего сырья на базе технологии жидкофазного восстановления Ромелт.

## **ГЛАВА 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ГЕМАТИТА В ШЛАКОВОМ РАСПЛАВЕ**

Целью данного этапа работы было проведение термодинамического моделирования и экспериментальное изучение диссоциации гематита при его растворении в шлаке применительно к условиям процесса Ромелт.

Очевидно, что при использовании железорудного сырья, содержащего преимущественно трехвалентное железо, в результате его растворения в шлаке будет появляться заметное количество ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Это может существенно сказываться на процессах восстановления железа из шлака и формирования чугуна в шлаковой ванне. Уменьшение концентрации трехвалентного железа в шлаке возможно при разложении (диссоциации)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для теоретических расчетов процесса диссоциации гематита при его растворении в шлаке применялся программный комплекс ИВТАНТЕРМО [106], который предоставляет широкие возможности для проведения термодинамического анализа и моделирования физико-химических процессов. В состав комплекса входят база данных ИВТАНТЕРМО и шесть автономных программ, из которых для проведения расчетов были задействованы программы THERBASE и EQUICALC.

В банке данных ИВТАНТЕРМО в настоящее время представлено более 3000 веществ как неорганических, так и органических соединений практически всех элементов периодической системы. Для каждого вещества в конденсированной и газовой фазе рекомендованы основные термодинамические характеристики.

THERBASE - предоставляет доступ ко всей информации о веществах, хранящейся в базе данных. Программа позволяет осуществлять просмотр оглавления базы данных, поиск информации о веществе или группе веществ, изменять эту информацию, вносить в базу данных новую информацию, проводить термодинамический анализ заданной химической реакции и т.д.

EQUICALC - позволяет рассчитывать равновесные составы и свойства сложных химически реагирующих систем. Предусмотрено присутствие в системе одного или двух конденсированных растворов. Программа позволяет осуществлять анализ результатов моделирования с помощью графиков. Расчет можно проводить, если заданы следующие комбинации термодинамических параметров: (p, T), (T, V), (T, S), (p, V), (p, H), (p, S), (V, U), (V, H), (V, S).

## 2.1 Термодинамическое моделирование диссоциации гематита

Разложение чистого гематита на магнетит и кислород идет по реакции:



При полной диссоциации по реакции (7) доля двухвалентного железа составит 33,3 %. При постоянном давлении по правилу фаз Гиббса ( $C=1+K-\Phi$ ) трехфазное ( $\Phi=3$ ) равновесие в двухкомпонентной ( $K=2$ ) системе (7) является инвариантным и возможно только при одной температуре. Согласно фазовой диаграмме Fe-O при атмосферном давлении это 1457 °С [107]. Выше этой температуры разложение идет полностью. Константа равновесия  $K_p$  реакции (7) равна парциальному давлению кислорода  $P_{\text{O}_2}$ . Расчет с использованием банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО [106] для реакции (7) при условии  $K_p = P_{\text{O}_2} = 1$  дает практически совпадающее значение 1451 °С. При понижении парциального давления кислорода разрешенная температура реакции (7) снижается. Например, при атмосферном давлении: на воздухе ( $P_{\text{O}_2} = 0,21$  атм) – до 1377 °С, а при содержании кислорода 1 % – до 1250 °С.

Термодинамика диссоциации гематита при его растворении в жидком шлаке (8) меняется. В шлаковом растворе одновременно могут присутствовать двух- и трехвалентный оксид железа:



Выражение для константы равновесия  $K_p$  реакции (8):

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{(\text{FeO})}^4}{a_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^2} = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot X_{(\text{FeO})}^4 \cdot \gamma_{(\text{FeO})}^4}{X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^2 \cdot \gamma_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^2} \quad (9)$$

где  $P_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода;

$a_{(\text{FeO})}$  и  $a_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  – активности в шлаковом расплаве (растворе) оксидов двух- и трехвалентного железа FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно;

$X_{(\text{FeO})}$  и  $X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  – мольные доли FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке, соответственно;

$\gamma_{(\text{FeO})}$  и  $\gamma_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  – коэффициенты активности FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке, соответственно.

Термодинамическое моделирование (ТДМ) диссоциации гематита при его растворении в шлаке выполнено с использованием программного комплекса ИВТАНТЕРМО [106]. Основой ТДМ являются расчеты равновесных составов реагирующей смеси. Для этого необходимо задать:

- значения термодинамических параметров, определяющих условия равновесия (в нашем случае давление и температура),
- исходный состав системы (число молей элементов или соединений),
- провести выбор возможных соединений и конденсированных фаз (самостоятельная фаза или компонент раствора).

Расчеты выполнены в интервале 1400-1500 °С. При этих температурах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится в твердом состоянии (температура плавления 1539 °С), поэтому для проведения ТДМ были экстраполированы термодинамические данные базы ИВТАНТЕРМО для жидкого гематита. Для (FeO) использованы данные вюстита (температура плавления 1377 °С) со стехиометрией FeO. Константа равновесия реакции (8) возрастает с увеличением температуры. При указанном выборе термодинамических данных и температурах 1400 °С, 1450 °С и 1500 °С значения  $\lg K_p$  составляют –5,44; –4,98; –4,55, соответственно.

При растворении в шлаке диссоциация гематита по реакции (8) происходит в объеме расплава. В этом случае равновесие (8) не зависит от состава газовой фазы над расплавом, и, пренебрегая гидростатическим давлением, значение  $P_{O_2}$  определяется внешним атмосферным давлением (для процесса Ромелт - 1 атм) и избыточным давлением  $P_{изб}$  в газовом пузырьке выделяющегося кислорода. Величина  $P_{изб}$  зависит от поверхностного натяжения шлака  $\sigma$  и диаметра пузырька  $d$  по известной формуле Лапласа  $P_{изб}=4\sigma/d$ . Взяв для оценки значение  $\sigma=0,5$  Н/м, получим, что при диаметре  $\sim 20$  мкм давление в пузырьке будет 2 атм ( $P_{изб}=1$  атм).

При ТДМ реакции (8) необходимо учитывать нахождение FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаковом растворе. Моделирование проведено при допущении, что все компоненты шлака образуют идеальный (совершенный) раствор ( $\gamma_{(FeO)}=\gamma_{(Fe_2O_3)}=1$ ). В этом случае выражение для  $K_P$  реакции (8) приобретает вид:

$$K_P = \frac{P_{O_2} \cdot X_{(FeO)}^4}{X_{(Fe_2O_3)}^2} \quad (10)$$

В модели идеального раствора равновесные значения  $X_{(FeO)}$  и  $X_{(Fe_2O_3)}$  не зависят от состава шлака и концентраций его базовых компонентов. По сути дела шлак является «нейтральным» растворителем для FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поэтому все его компоненты можно заменить любым соединением, которое не взаимодействует с оксидами железа. Таким шлакообразующим веществом было выбрано SiO<sub>2</sub>, при этом из возможных веществ равновесной системы с элементным составом Fe-O-Si были исключены все другие соединения кремния, что и обеспечивало «нейтральность» SiO<sub>2</sub>.

Общее содержание железа в шлаке (Fe<sub>общ</sub>), которое задавали числом молей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, было одним из параметров ТДМ. Состав шлаков типичных для печи Ромелт по базовым компонентам (масс. %): 40-45 SiO<sub>2</sub>, 35-40 CaO, 10-15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-10 MgO, что соответствует примерно 1,7 моль всех компонентов на 100 г шлака.

При стационарной работе печи величина ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) составляет 2-5 %. Для моделирования выбраны значения ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) 1 %, 3 % и 9 %. Исходя из этого были вычислены числа молей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  для определения исходного состава: 0,5 и 99,5; 1,6 и 98,4; 5,2 и 94,8. Таким образом, исходный состав задавали в числах молей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , а равновесный состав рассчитывался для систем, включающих только  $\text{O}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , причем три последних соединения находятся в одной фазе – идеальном растворе.

Результаты ТДМ представлены на рисунке 2 в виде зависимости доли двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) от температуры. Расчеты показывают, что при растворении гематита в шлаке его частичная диссоциация возможна ниже температуры разложения чистого гематита ( $1457^\circ\text{C}$ ), то есть в рабочем интервале температур жидкофазных технологий получения чугуна. При этом степень диссоциации гематита по реакции (8) тем больше, чем выше температура и меньше общее содержание железа в шлаке (рисунок 2, *а*). Увеличение общего содержания железа в шлаке наиболее существенно влияет на степень диссоциации. Так, при повышении содержания железа до 9 % температурная зависимость становится заметно менее выраженной. Учет повышенного давления в газовом пузырьке приводит к незначительному снижению доли двухвалентного железа (рисунок 2, *б*).

Полученные результаты объясняются зависимостями мольной доли ( $\text{FeO}$ ) в шлаке от параметров, вытекающими из выражения (10) для константы равновесия реакции (8) в модели идеального раствора. Величина  $X_{(\text{FeO})}$  увеличивается с ростом температуры из-за увеличения значений  $K_p$ . Рост давления, наоборот, приводит к снижению  $X_{(\text{FeO})}$ . Мольные доли  $X_{(\text{FeO})}$  и  $X_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  входят в выражение (10) в разных степенях, причем показатель степени для  $X_{(\text{FeO})}$  в два раза больше, поэтому при прочих равных условиях снижение ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) должно приводить к увеличению  $X_{(\text{FeO})}$ , поскольку значения мольных долей меньше 1.

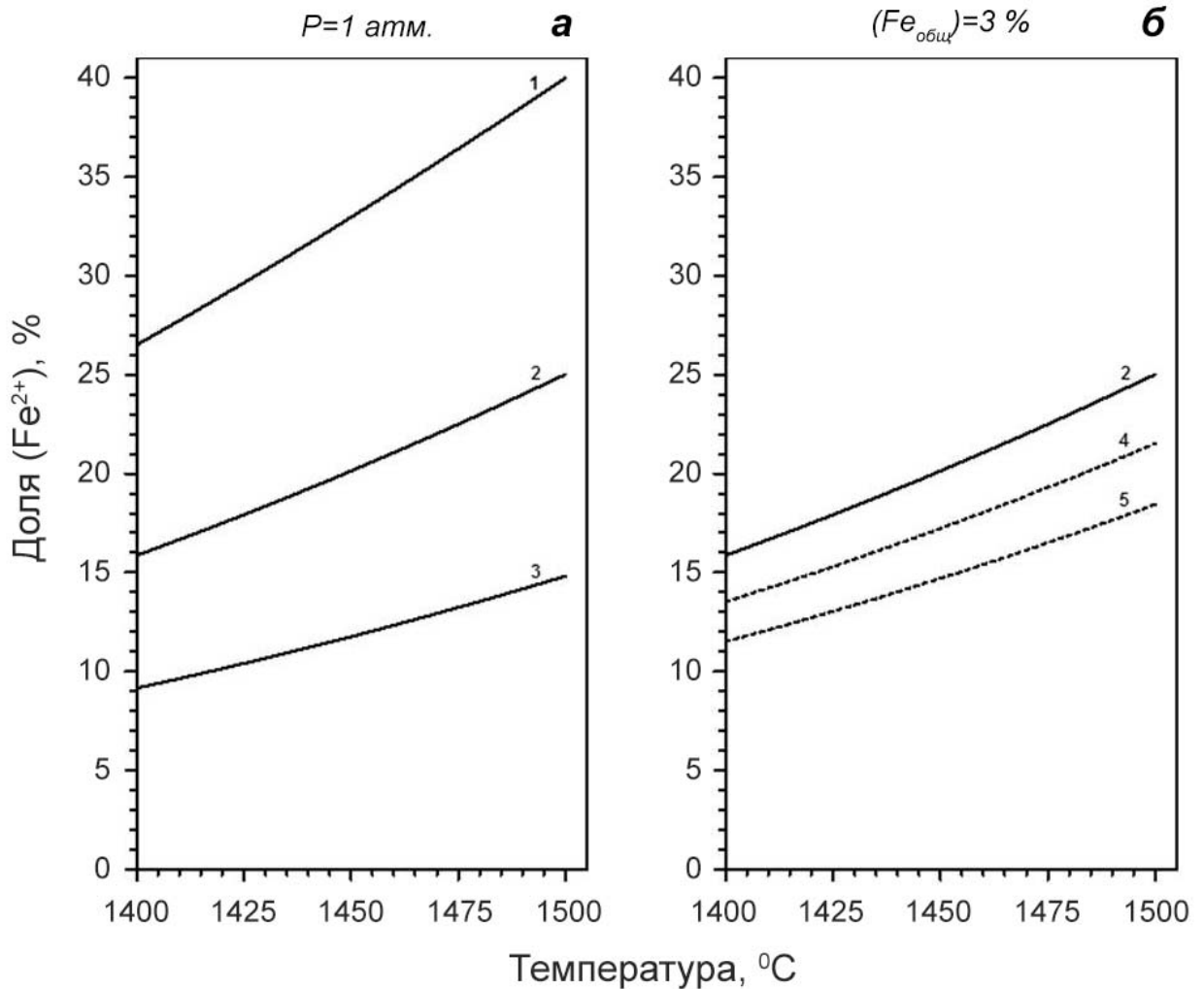


Рисунок 2 - Зависимости доли двухвалентного ( $Fe^{2+}$ ) железа в шлаке от температуры при различных концентрациях общего железа (а) и давлениях (б):

- |   |   |
|---|---|
| 1 – $(Fe_{\text{общ}})=1 \%$ , $P=1 \text{ атм.}$ ; | 4 – $(Fe_{\text{общ}})=3 \%$ , $P=2 \text{ атм.}$ ; |
| 2 – $(Fe_{\text{общ}})=3 \%$ , $P=1 \text{ атм.}$ ; | 5 – $(Fe_{\text{общ}})=3 \%$ , $P=4 \text{ атм.}$   |
| 3 – $(Fe_{\text{общ}})=9 \%$ , $P=1 \text{ атм.}$ ; |   |

Таким образом, содержание железа в шлаке наиболее существенно влияет на диссоциацию гематита, и при росте концентрации ( $Fe_{\text{общ}}$ ) повышение температуры для увеличения степени диссоциации мало эффективно.

Из общего выражения (9) для константы равновесия реакции (8) следует зависимость  $X_{(FeO)}$  от состава шлака, поскольку он определяет значения коэффициентов активности  $\gamma_{(FeO)}$  и  $\gamma_{(Fe_2O_3)}$ . Известно, что оксид трехвалентного железа обладает амфотерными свойствами. В частности, это проявляется в

образовании солей (ферратов) при сплавлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с оксидами и карбонатами щелочных металлов [108]. С учетом этого, при увеличении основности шлака коэффициент активности  $\gamma_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  будет снижаться и, согласно (9), при прочих равных условиях (температура, содержание  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) диссоциация  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в основных шлаках затрудняется.

Таким образом, результаты расчетов показали, что частичная диссоциация гематита в шлаковом расплаве возможна при температурах, ниже температуры разложения чистого гематита. При этом доля двухвалентного железа увеличивается с ростом температуры, а увеличение концентрации железа приводит к заметному обратному эффекту. Учет избыточного давления (в газовых пузырьках) незначительно снижает степень диссоциации.

Проведенное ТДМ диссоциации гематита при его растворении в шлаке выявляет общие закономерности процесса, но расчетные характеристики носят качественный характер. Прежде всего, это обусловлено использованием модели идеального раствора без учета фактических значений активностей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  в шлаке, а также неопределенностью размера образующихся в шлаке газовых пузырьков кислорода и, следовательно, величины давления. Таким образом, расчетные количественные характеристики ТДМ являются относительными и требуют экспериментальной проверки.

## **2.2 Диссоциация гематита при растворении в шлаке**

Целью экспериментов было подтверждение результатов ТДМ о возможности диссоциации гематита непосредственно при его растворении в шлаковом расплаве. Поскольку в работе не ставилась задача получения равновесных значений концентраций ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и ( $\text{Fe}^{2+}$ ), которые, безусловно, зависят и от состава газовой фазы, время опытов минимизировали. Такой подход наиболее сопоставим с протеканием процесса растворения гематитовой руды в шлаковой ванне печи Ромелт, где значения концентраций оксидов железа постоянно изменяются, не достигая равновесия.



Последовательность экспериментальных операций сводилась к следующему:

- нагрев синтетического безжелезистого шлака до заданной температуры;
- сброс навески гематитовой руды на поверхность расплава;
- растворение гематита при перемешивании системы;
- охлаждение полученного шлака;
- анализ пробы шлака на общее ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) и двухвалентное ( $\text{Fe}^{2+}$ ) железо.

Синтетический безжелезистый шлак во всех опытах имел одинаковый состав (масс. %): 39  $\text{SiO}_2$ , 34  $\text{CaO}$ , 15  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12  $\text{MgO}$ . Такой состав весьма типичен по содержанию базовых компонентов для шлаков печи Ромелт. Шлак был получен сплавлением порошков оксидов кремния, алюминия, магния, кальция марки «Ч» в корундовых тиглях.

Использованная гематитовая руда по данным химического анализа являлась гематитом технической чистоты: 96 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 0,2 %  $\text{FeO}$ . Содержание основных примесей (масс. %): 1,0  $\text{SiO}_2$ , 0,85  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,3  $\text{MnO}$ , 0,2  $\text{CaO}$ , 0,1  $\text{MgO}$ , п.п.п. 1,9 %. Перед проведением опытов все образцы руды прокаливали на воздухе при 900 °С.

В работе использовалась печь Таммана с графитовым нагревателем и вертикальной цилиндрической шахтой, которая позволяет работать с открытым верхом. В холодной печи размещали рабочий корундовый тигель с навеской синтетического безжелезистого шлака массой 30,0 г (во всех опытах). Все рабочие тигли имели одинаковую геометрическую форму и размеры: диаметр донной части ~2,5 см, диаметр верхней части ~4 см, высота ~6 см.

Печь нагревали и доводили температуру шлака до заданной (1400 °С, 1450 °С, 1500 °С). Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой. Термопара находилась внутри стержня мешалки из муллитовой соломки длиной ~50 см, вставленной в защитный корундовый колпачок диаметром 8 мм и длиной ~10 см. Погрешность измерения и поддержания температуры составляла  $\pm 10$  °С.

Большинство опытов было проведено при сбрасывании одного кусочка руды (5-7 мм). Масса навески руды определялась из расчета получения концентрации ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) 1 %, 3 % или 9 %. После сброса частица сразу утапливалась и удерживалась в расплаве мешалкой. С учетом общих закономерностей кинетики

гетерогенных процессов, помимо перемешивания, растворению гематита в шлаке должно способствовать уменьшение размера частиц. Поэтому в контрольных опытах использовали навеску руды фракции  $-2+1$  мм и не проводили замешивания частиц в шлак после их сбрасывания.

После растворения навески руды тщательно перемешивали весь объем шлака и отключали печь. Время опытов от момента сброса навески руды до затвердевания шлака обычно не превышало 10 мин. Все шлаки имели аморфную стекловидную структуру, их окраска менялась от зеленой при  $(\text{Fe}_{\text{общ}})=1\%$  до почти черной при  $(\text{Fe}_{\text{общ}})=9\%$ .

Пробу застывшего шлака анализировали на общее  $(\text{Fe}_{\text{общ}})$  и двухвалентное железо. Все анализы проведены в аналитическом сертификационном центре Всероссийского института минерального сырья (АСИЦ ВИМС). Определение содержания в полученных шлаках  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  проводилось фотометрическим методом,  $(\text{Fe}^{2+})$  – титриметрическим. Содержание  $(\text{Fe}^{3+})$  рассчитывалось по разности этих значений.

Доминирующим компонентом атмосферы печи Таммана является оксид углерода CO, поэтому в двух «холостых» опытах были изучены поведение руды и возможность диссоциации гематита по реакции (7) в условиях атмосферы печи. Такие же образцы руды сбрасывали в пустые корундовые тигли при двух температурах (первый опыт -  $1380^\circ\text{C}$ , второй -  $1450^\circ\text{C}$ ), выдерживали 10 минут и охлаждали с печью. При этом, из-за восстановительной атмосферы печи и, следовательно, малой величины парциального давления кислорода, реакция диссоциации (7) термодинамически возможна при обеих температурах.

Анализ полученных образцов методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии показал, что после первого опыта доля образовавшегося магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  составила менее 6 %, а после второго она, хотя и возрастает до 65 %, но полной диссоциации не происходит. Таким образом, в условиях проведенных опытов диссоциация гематита в куске руды ограничивается кинетикой процесса.

При замешивании в шлак кусочков руды всегда наблюдалось выделение пузырьков газа. При большой массе навески руды в опыте с расчетным значением

( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ )=9 % на поверхности образовывался слой пены. Эти явления можно объяснить выделением кислорода по реакции (8). Развитие такого процесса подтверждается и результатами химического анализа конечных шлаков (таблица 3), при этом воспроизводятся и общие закономерности термодинамического моделирования диссоциации гематита.

Таблица 3 – Результаты опытов по растворению гематита в шлаке

Параметры опытов				Результаты анализа шлака				
№	Расчет ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ), %	Т, °С	Размер и способ внедрения частиц	Концентрация, %			Доля Fe, %	
				( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ )	( $\text{Fe}^{2+}$ )	( $\text{Fe}^{3+}$ )	( $\text{Fe}^{2+}$ )	( $\text{Fe}^{3+}$ )
1	3	1400	+5 мм замешивание	3,16	0,19	2,97	6,0	94,0
2	3	1450	+5 мм замешивание	3,03	0,34	2,69	11,2	88,8
3	3	1500	+5 мм замешивание	2,77	0,51	2,25	18,4	81,2
4	1	1450	+5 мм замешивание	1,08	0,155	0,92	14,6	85,5
5	9	1450	+5 мм замешивание	8,55	0,44	8,11	5,2	94,8
6	1	1600	переплав №4	0,99	0,23	0,75	23,2	75,8
7	3	1500	–2+1 мм сброс	2,88	0,53	2,35	18,4	81,6
8	3	1500	+5 мм сброс	3,03	0,78	2,25	25,9	74,1

При концентрации ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) около 3 % доля двухвалентного железа закономерно увеличивается с ростом температуры от 6 % при 1400 °C и 11 % при 1450 °C до 18 % при 1500 °C. При температуре 1450 °C доля ( $\text{Fe}^{2+}$ ) монотонно увеличивается с понижением общей концентрации железа в шлаке от 5 % при ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ )=8,6 % до 11 % при ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ )=3 % и 15 % при ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ )=1,1 %. Однако все эти значения заметно меньше доли двухвалентного железа в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (33,3 %). Даже после дополнительного переплава шлака (опыт №4) с выдержкой 15 мин при температуре около 1600 °C доля ( $\text{Fe}^{2+}$ ) составила 23 % (опыт №6). Все это указывает, что при растворении гематита в шлаке соотношение между ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и ( $\text{Fe}^{3+}$ ) определяется равновесием реакции (8).

В опытах №7 и №8, проведенных без замешивания руды в шлак, доля ( $\text{Fe}^{2+}$ ) несколько больше, чем в опытах с аналогичными параметрами и замешиванием частиц. Это можно объяснить предварительной диссоциацией по реакции (7) в атмосфере печи до растворения в шлаке, аналогичной двум «холостым» опытам. При сбросе навесок в опытах №7 и №8, частицы руды удерживались на поверхности шлаковой настыви, возникающей из-за охлаждения и сгущения шлака в месте контакта. Самопроизвольное растворение без перемешивания шлака всех частиц в опыте №7 наблюдалось через 2 мин, а в опыте №8 с крупной частицей – через 3,5 мин.

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов (рисунок 3) показывает хорошее согласование. Результаты экспериментов полностью подтверждают зависимости теоретических расчетов. Учет избыточного давления 2-4 атм в газовом пузырьке выделяющегося кислорода дает наилучшие соответствие расчета и эксперимента.

Таким образом, при температурах характерных для процессов жидкофазного восстановления, действительно возможна частичная диссоциация гематита, но при этом доля двухвалентного железа меньше значения для магнетита.

Сравнение полученных результатов с литературными данными и, прежде всего, с рассмотренными ранее (Раздел 1.3) работами [103; 104], позволяет

отметить схожесть выявленных закономерностей, несмотря на различия в методиках экспериментов и поставленных задачах. Следует выделить главное отличие этих работ – достижение равновесия шлаков с газовой фазой.

Авторы [103] определили равновесные значения доли трехвалентного железа после выдержки образцов шлаков при 1550 °С в потоке атмосфер с разной величиной  $P_{O_2}$ . При понижении основности шлака для любой атмосферы доля ( $Fe^{2+}$ ) увеличивается и вне зависимости от основности заметно растет при уменьшении  $P_{O_2}$ . Исходя из единичных опытов, полученных при общем содержании железа менее 10 мол. %, можно отметить, что снижение ( $Fe_{общ}$ ) в этой области приводит к увеличению доли ( $Fe^{2+}$ ).

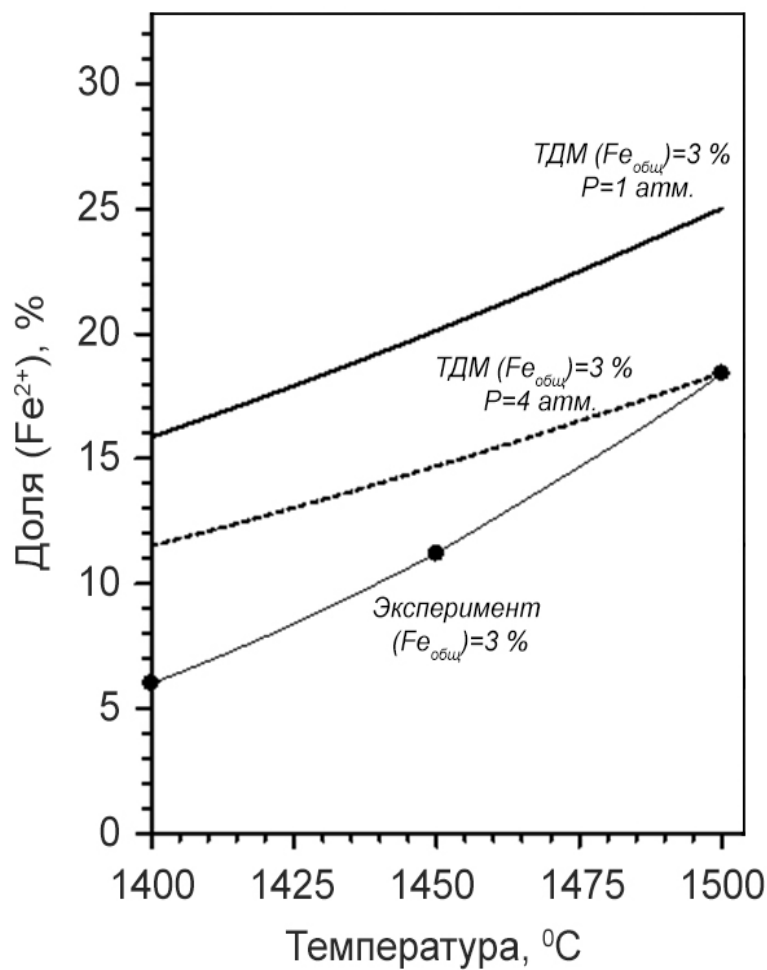


Рисунок 3 - Сравнение ТДМ и экспериментальных результатов

В работе [104] определены мольные доли  $X_{(FeO)}$  и  $X_{(Fe_2O_3)}$  при равновесии шлаков системы  $CaO-SiO_2$  разной основности с воздушной атмосферой при температурах 1400 °С, 1500 °С и 1600 °С. В большинстве опытов значения ( $Fe_{общ}$ ) были около 20 % и только три опыта проведены с ( $Fe_{общ}$ ) $\approx$ 2 %, но при высокой температуре 1600 °С. При любой основности шлака доля двухвалентного железа увеличивается с ростом температуры, а при постоянной температуре, как и по данным [103], - с уменьшением основности шлака. Явная зависимость доли ( $Fe^{2+}$ ) от общего содержания железа в шлаке из данных [104] (в воздушной атмосфере) не прослеживается.

Полученные результаты ТДМ и эксперимента в целом согласуются с данными [103, 104]. Однако имеющиеся литературные данные не являются полностью адекватными для условий диссоциации гематита в шлаковой ванне агрегатов с жидкофазным восстановлением железа.

Для характерной температуры и концентрации железа в шлаке такого агрегата, как печь Ромелт, доля ( $Fe^{2+}$ ) при диссоциации гематита не превышает 10-15 %. Таким образом, при переработке окисленного сырья в шлаковой ванне неизбежно будет присутствовать трехвалентный оксид железа ( $Fe_2O_3$ ). Этот фактор может оказывать существенное влияние на процесс восстановления. Поэтому следующим этапом работы было проведение теоретических расчетов и модельных экспериментов, непосредственно связанных с жидкофазным восстановлением железа при наличии трехвалентного оксида в расплаве.

Отраженные в диссертационной работе результаты ТДМ и экспериментального исследования диссоциации гематита в шлаковом расплаве опубликованы в периодической литературе [109].

## Выводы по главе

1. Термодинамическое моделирование показало, что частичная диссоциация гематита в шлаковом расплаве возможна при температурах ниже температуры разложения чистого гематита. Доля двухвалентного железа увеличивается с ростом температуры, а увеличение концентрации железа приводит к заметному обратному эффекту. Учет избыточного давления в пузырьках кислорода показал незначительное снижение степени диссоциации.

2. Экспериментально подтверждено, что при температурах характерных для процессов жидкофазного восстановления (1400-1450 °C), которые ниже температуры разложения чистого гематита, реализуется его частичная диссоциация. При этом доля образующегося двухвалентного железа не превышает 10-15 %, что значительно меньше, значения при полном разложении чистого твердого гематита на магнетит.

3. Для процессов жидкофазного восстановления с загрузкой шихты непосредственно в шлаковую ванну, при растворении гематита, в шлаке неизбежно будет доминировать трехвалентный оксид железа. Эффективность образования ( $\text{Fe}^{2+}$ ) при повышении температуры процесса снижается по мере возрастания концентрации железа в расплаве.

### **ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА**

Целями следующего этапа работы было проведение термодинамического моделирования (ТДМ) и экспериментальное изучение особенностей жидкофазного восстановления двух- и трехвалентного железа из шлакового расплава углеродными материалами.

Отличительной особенностью выполненного в данной части работы ТДМ является использование специального расчетного модуля, совместимого с программным комплексом ИВТАНТЕРМО [106]. Данный модуль предоставляет возможность расчета равновесного состава систем при автоматическом изменении числа молей одного из веществ (например, восстановителя) с заданным шагом. При этом в расчете каждого состояния сохраняются и участвуют только конденсированные вещества предыдущего равновесия, а его газовые компоненты не участвуют (удаляются). Такая методика ТДМ наиболее адекватно соответствует реальному протеканию жидкофазного восстановления в промышленном агрегате, в частности, в печи Ромелт, где газообразные продукты удаляются из шлака в зону дожигания над шлаковой ванной. Кроме того, методика позволяет проследить последовательность стадий восстановления по мере увеличения расхода восстановителя.

В использованном расчетном модуле сохраняются традиционные опции программного комплекса ИВТАНТЕРМО: выбор возможных веществ системы, присутствие компонентов в растворах, ручной ввод коэффициентов активности компонентов раствора.

#### **3.1 Термодинамическое моделирование жидкофазного восстановления оксидов железа из шлака**

Все расчеты были выполнены для давления 1 атм. и температуры 1450 °С. При этой температуре чистые  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и Fe находятся в твердом состоянии, поэтому



для ТДМ были экстраполированы термодинамические данные базы ИВТАНТЕРМО для жидкого гематита и железа. Для (FeO) использованы данные вюститита со стехиометрией FeO.

Методика задания состава шлака была аналогична использованной ранее при ТДМ диссоциации гематита. Базовые компоненты шлака  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  не взаимодействуют с углеродом, и могут быть заменены любым соединением, поэтому исходный состав задавали в числах молей  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $98 \text{SiO}_2$ . Это соответствует массовому содержанию ( $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) 3,7 %, что типично для шлаков Ромелт. Равновесный состав шлака рассчитывался для системы из  $\text{SiO}_2$ , FeO и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые образуют одну фазу – идеальный раствор.

Выбор возможных соединений и конденсированных фаз системы - важный элемент ТДМ, который во многом определяет адекватность физико-химической модели процесса. В таблице 4 приведены основные характеристики 5-ти моделей расчетов, использованных при ТДМ восстановления оксидов железа из шлака.

Таблица 4 - Модели ТДМ жидкофазного восстановления железа из шлака

Модель №	Восстановитель	Шлак	Металл	Газовая фаза
Модель 1	$\text{C}_{\text{гр}}$	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO Идеальный раствор	Fe	CO, $\text{CO}_2$
Модель 2	$\text{C}_{\text{гр}}$	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO Идеальный раствор	Fe	CO, $\text{CO}_2$ , $\text{O}_2$
Модель 3	CO	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO Идеальный раствор	Fe	CO, $\text{CO}_2$
Модель 4	$\text{C}_{\text{гр}}$	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO Идеальный раствор	Fe, C Идеальный раствор	CO, $\text{CO}_2$
Модель 5	$\text{C}_{\text{гр}}$	$\text{SiO}_2$ , FeO Идеальный раствор	Fe, C Учет $\gamma_{[\text{C}]}$ , $\gamma_{[\text{Fe}]}$	CO, $\text{CO}_2$

Особенностью модели 3 является использование в качестве восстановителя СО. В моделях 4 и 5 конечным продуктом восстановления являются железоуглеродистые расплавы. В модели 4 железо и углерод образуют идеальный раствор. В модели 5 учитываются фактические активности Fe и C.

На основе обработки экспериментальных данных и фазовой диаграммы Fe-C Чипман предложил уравнения для активностей углерода  $a_{[C]}$  и железа  $a_{[Fe]}$  в железоуглеродистых расплавах по отношению к чистым графиту и железу [110]:

$$\lg a_{[C]} = \frac{1180}{T} - 0,87 + \left( 0,72 + \frac{3400}{T} \right) \cdot y_C + \lg \frac{y_C}{1 - y_C} \quad (11)$$

$$\lg a_{[Fe]} = - \left( 0,36 + \frac{1700}{T} \right) \cdot y_C^2 + \lg(1 - y_C) \quad (12)$$

$$y_C = \frac{X_C}{1 - X_C} \quad (13)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $X_C$  – мольная доля углерода в расплаве.

Уравнения Чипмана (11)-(13) позволяют вычислить коэффициенты активности углерода  $\gamma_{[C]}$  и железа  $\gamma_{[Fe]}$  с заданным значением  $X_C$  в пределах однофазной области расплавов, которая, согласно фазовой диаграмме Fe-C при 1450 °C, существует примерно от 5 ат. % до 19,9 ат. % [111]. С учетом этого, методика «ручного» расчета по модели 5 сводилась к следующему. Исходный состав первого расчета брали по результату модели 4, соответствующему  $X_C=0,05$ , с добавлением углерода по заданному шагу. После ввода значений  $\gamma_{[C]}$  и  $\gamma_{[Fe]}$  проводили расчет равновесного состава и получали новые значения чисел молей конденсированных веществ, которые использовали в качестве исходного состава в следующем расчете. По полученному значению  $X_C$  вычисляли и вводили новые значения  $\gamma_{[C]}$  и  $\gamma_{[Fe]}$ . Операции повторяли до появления в равновесном составе свободного углерода.

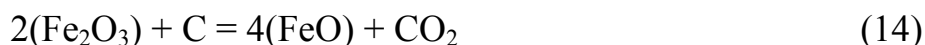
Шаг расчета по числу молей углерода в моделях 1, 2, 4 был 0,025 моля, в модели 5 – 0,05 моля. Для модели-3 (восстановитель CO) шаг расчета при малых расходах CO (до 7,5 моля) составлял 0,05 моля, а при больших – 7,5 моля.

Для визуализации были выбраны зависимости от расхода восстановителя следующих величин:

– Доля (C, Fe) – доля (%) элемента (C, Fe), связанного в данном веществе, в состав которого входит этот элемент;

– Мольный процент – мольный процент компонента в фазе.

Результаты модели 1 (рисунок 4) показывают, что, по мере роста расхода углерода, сначала происходит восстановление ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) до ( $\text{FeO}$ ), при этом основным компонентом газовой фазы является  $\text{CO}_2$ , что соответствует реакции:



Восстановление до металлического железа становится возможным только после практически полного протекания реакции (14) (рисунок 4, б) при остаточной концентрации ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) близкой к нулю (менее  $6 \cdot 10^{-5}$  мол.%, здесь и далее концентрации приводятся в мольных процентах). Доминирующим компонентом газовой фазы становится CO, т.е. процесс описывается реакцией (15),



По мере развития восстановления (15) равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  снижается от 1,4 % практически до нуля. При появлении свободного углерода (рисунок 4, а) система становится невариантной, и дальнейшее добавление восстановителя приводит лишь к увеличению количества (доли)  $\text{C}_{\text{гр}}$ , а составы газовой фазы и шлакового раствора не меняются. При равновесии с графитом содержание  $\text{CO}_2$  в газовой фазе 0,0124 %, а остаточная концентрация ( $\text{FeO}$ ) в шлаке составляет всего 0,0344 мол.% (рисунок 4, в).

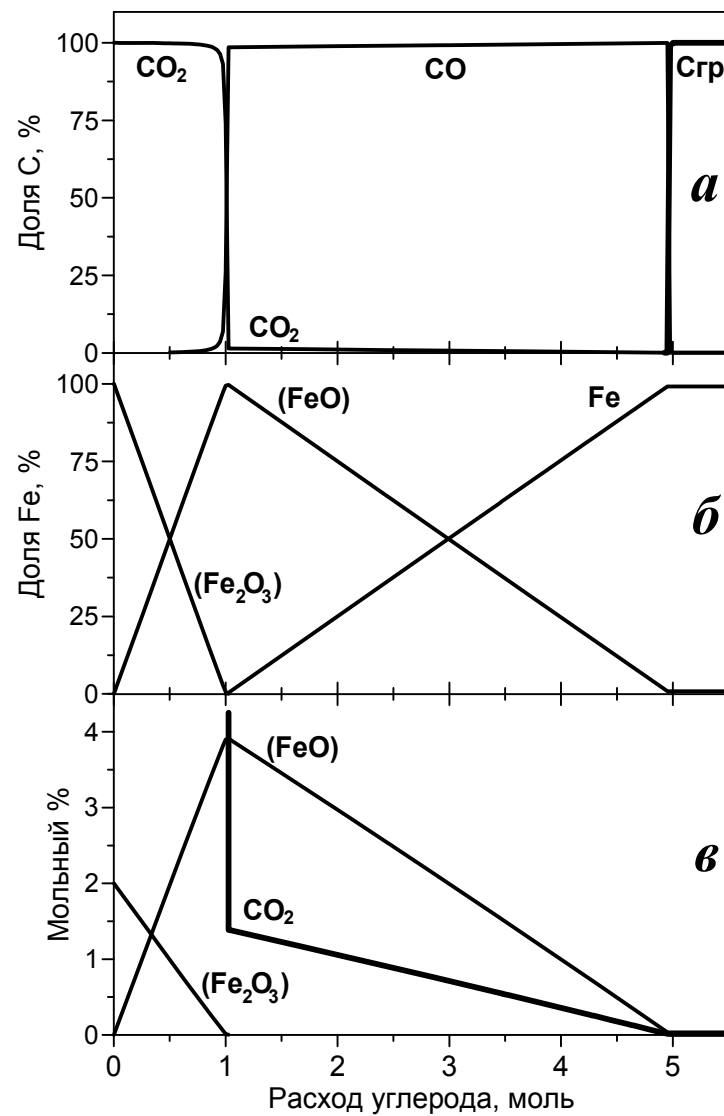


Рисунок 4 - Результаты расчета модели 1

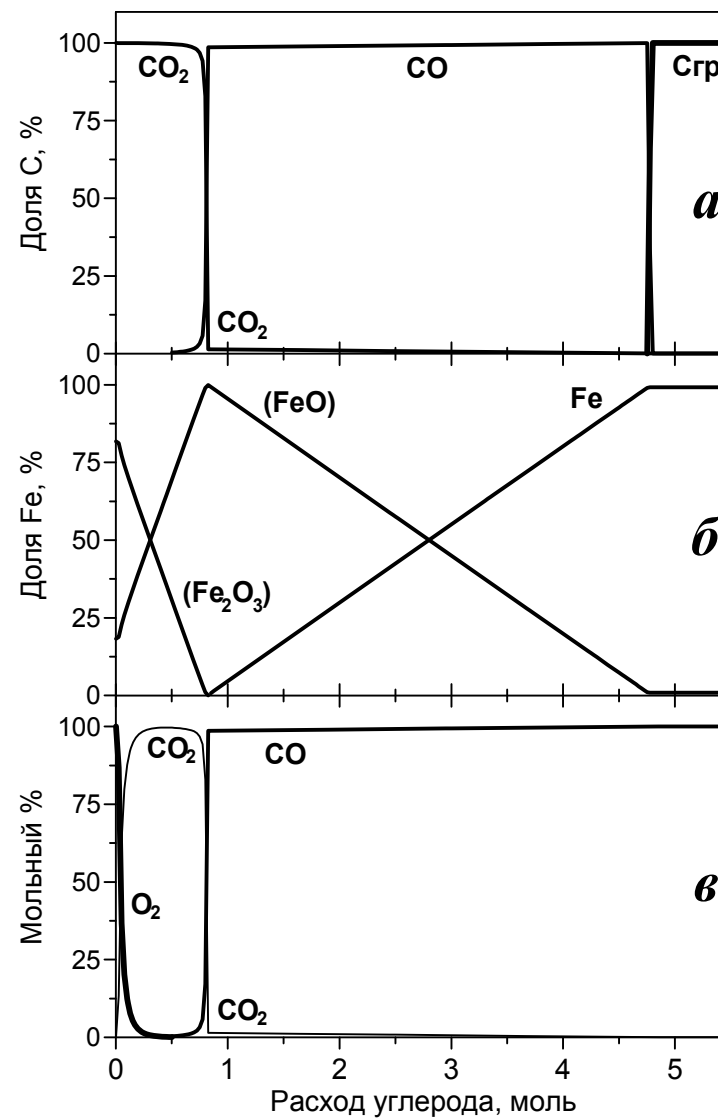
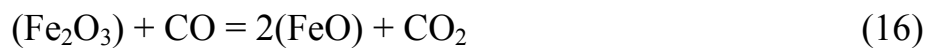


Рисунок 5 - Результаты расчета модели 2

Включение  $O_2$  в число веществ (модель 2) приводит к изменениям лишь при малых расходах восстановителя. Это связано с частичной диссоциацией гематита в шлаке (8), что видно по появлению  $O_2$  в газовой фазе, и приводит к незначительному снижению расхода углерода на восстановление ( $Fe_2O_3$ ) до ( $FeO$ ). Дальнейший характер процессов не отличается от результатов модели 1 (рисунок 4, 5).

Легкость превращения ( $Fe_2O_3$ ) в ( $FeO$ ) подтверждается результатами расчета модели 3, в которой восстановителем является  $CO$  (рисунок 6). В этом случае восстановление описывается реакцией:



Как и ранее, восстановление до металлического железа начинается после полного восстановления ( $Fe_2O_3$ ) (рисунок 6, б). Поскольку в газовой фазе доминирует  $CO$ , то полное протекание процесса возможно при очень большом расходе восстановителя. На 4 моля ( $FeO$ ), полученных из 2 молей ( $Fe_2O_3$ ), требуется 1342 моля  $CO$  (рисунок 6, в-г). При появлении свободного углерода состав газовой фазы и остаточная концентрация ( $FeO$ ) аналогичны значениям в моделях 1 и 2.

Учет образования металлической фазы в виде идеальных растворов  $Fe-C$  в модели 4 приводит к увеличению расхода углерода из-за его перехода в раствор (рисунок 7). Видно, что в области восстановления ( $Fe_2O_3$ ) до ( $FeO$ ) расчетные характеристики не отличаются от результатов модели 1.

В области малоуглеродистых расплавов при концентрациях растворенного углерода 5 мол.% и 10 мол.% (массовое содержание  $[C]$  1,1 % и 2,3 %) равновесные концентрации ( $FeO$ ) составляют 0,65 мол.% и 0,31 мол.%, соответственно. Однако приближение об идеальности раствора  $Fe-C$  является довольно грубым, и не учитывает ограниченную растворимость углерода в расплаве железа, которая при 1450 °C не может превышать 19,9 мол.%. Этот недостаток устраняется в модели 5 с учетом фактических значений коэффициентов активности  $\gamma_{[C]}$  и  $\gamma_{[Fe]}$ .

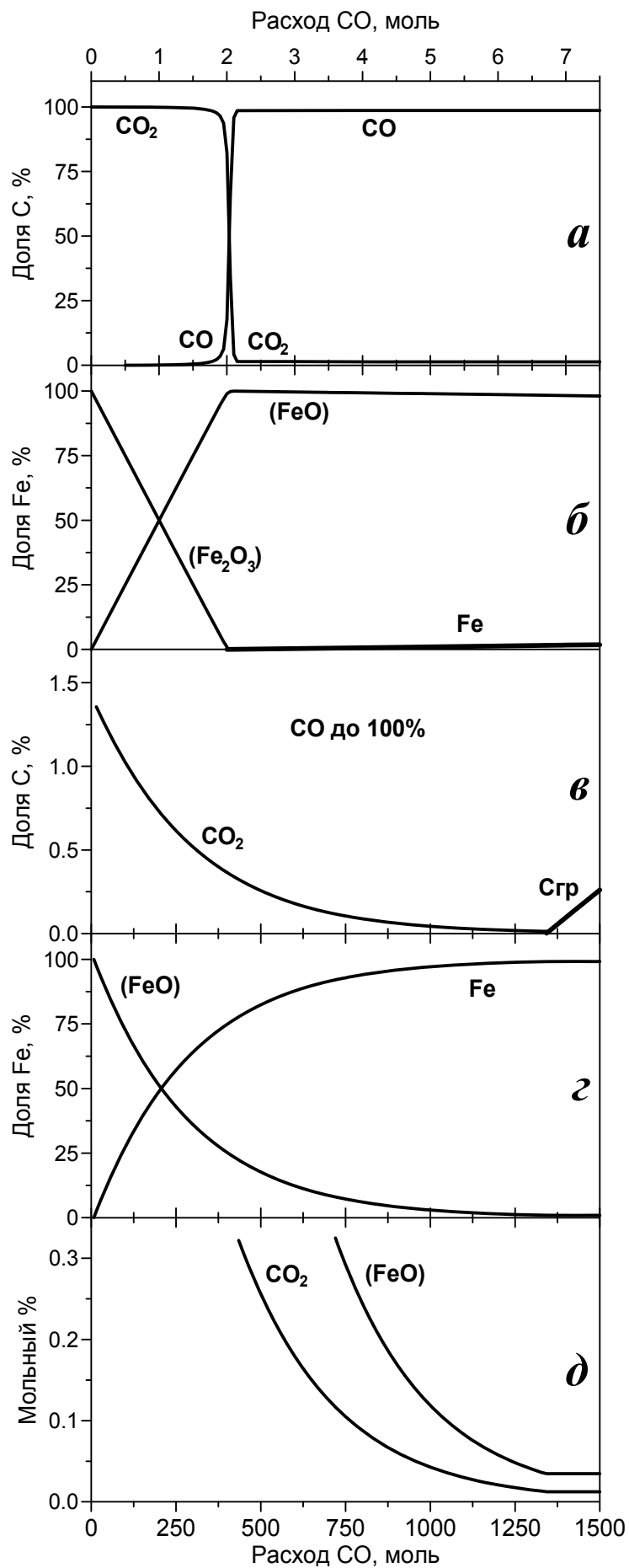


Рисунок 6 - Результаты расчета модели 3

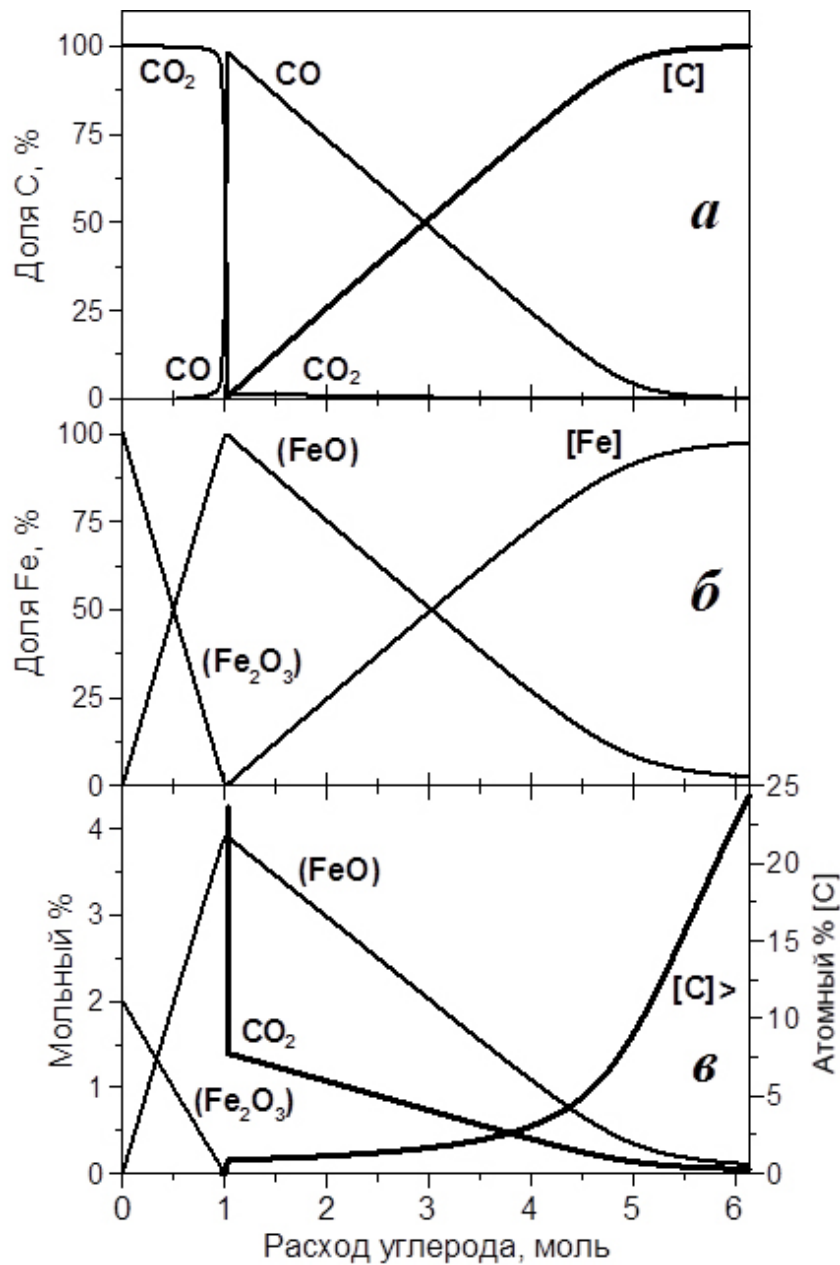


Рисунок 7 - Результаты расчета модели 4

На рисунке 8 представлены результаты расчета для  $\gamma_{[\text{C}]}$ ,  $\gamma_{[\text{Fe}]}$ ,  $a_{[\text{C}]}$ ,  $a_{[\text{Fe}]}$  по уравнениям (11)-(13) для  $1450^\circ\text{C}$ . Рост концентрации углерода приводит к разнонаправленному изменению значений: снижению  $\gamma_{[\text{Fe}]}$  и  $a_{[\text{Fe}]}$  и, напротив, к увеличению  $\gamma_{[\text{C}]}$  и  $a_{[\text{C}]}$ . При  $X_{\text{C}}=0,1986$  значение  $a_{[\text{C}]}$  становится больше 1, и графит становится более устойчивой формой углерода по сравнению с его состоянием в растворе, что и определяет предельную растворимость углерода в расплаве железа.

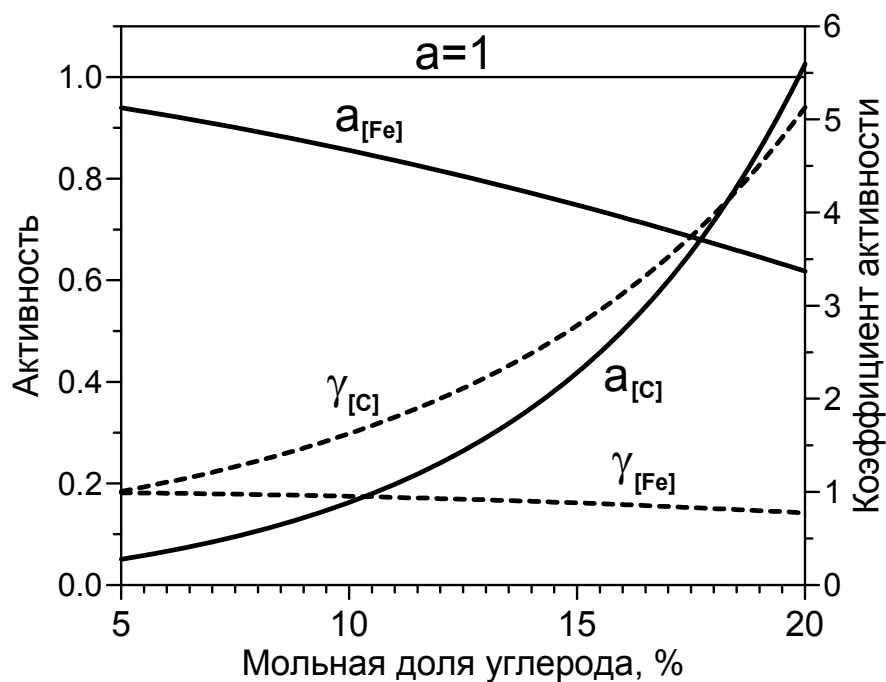


Рисунок 8 - Зависимость активностей углерода  $a_{[C]}$ , железа  $a_{[Fe]}$  и коэффициентов активности углерода  $\gamma_{[C]}$ , железа  $\gamma_{[Fe]}$  от концентрации углерода в расплаве при 1450 °С

Сопоставление моделей 4 и 5 (рисунок 9) показывает, что модель 5 более точно воспроизводит значения концентраций (FeO) в равновесии с малоуглеродистыми расплавами Fe-C. При 5 мол.% и 10 мол.% [C] они составляют 0,65 мол.% и 0,19 мол.%, соответственно, а при 15 мол.% [C] (массовое содержание 3,65 %) равновесная концентрация (FeO) снижается до 0,07 мол.%.

При равновесии с избыточным углеродом и максимальной концентрации [C] 19,86 мол.% (5,1 % масс.) остаточное содержание (FeO) равно 0,0214 мол.% (рисунок 9, в). Это заметно (в 1,6 раза) меньше аналогичного значения в модели 1 (0,0344 мол.%), что объясняется величиной  $a_{[Fe]} < 1$ . При этом концентрация  $CO_2$  в газе остается прежней – 0,0124 %.

Термодинамическое моделирование показывает, что жидкофазное восстановление железа углеродом становится возможным после предварительного восстановления в шлаковом расплаве  $Fe_2O_3$  до FeO. Процесс требует относительно



малого расхода восстановителя в соответствии со стехиометрией реакции (14) восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{FeO}$  с образованием  $\text{CO}_2$ . Формирование капель малоуглеродистых расплавов железа при  $1450^\circ\text{C}$  возможно при остаточной концентрации  $\text{FeO}$  в шлаке на уровне 0,5-0,2 %.

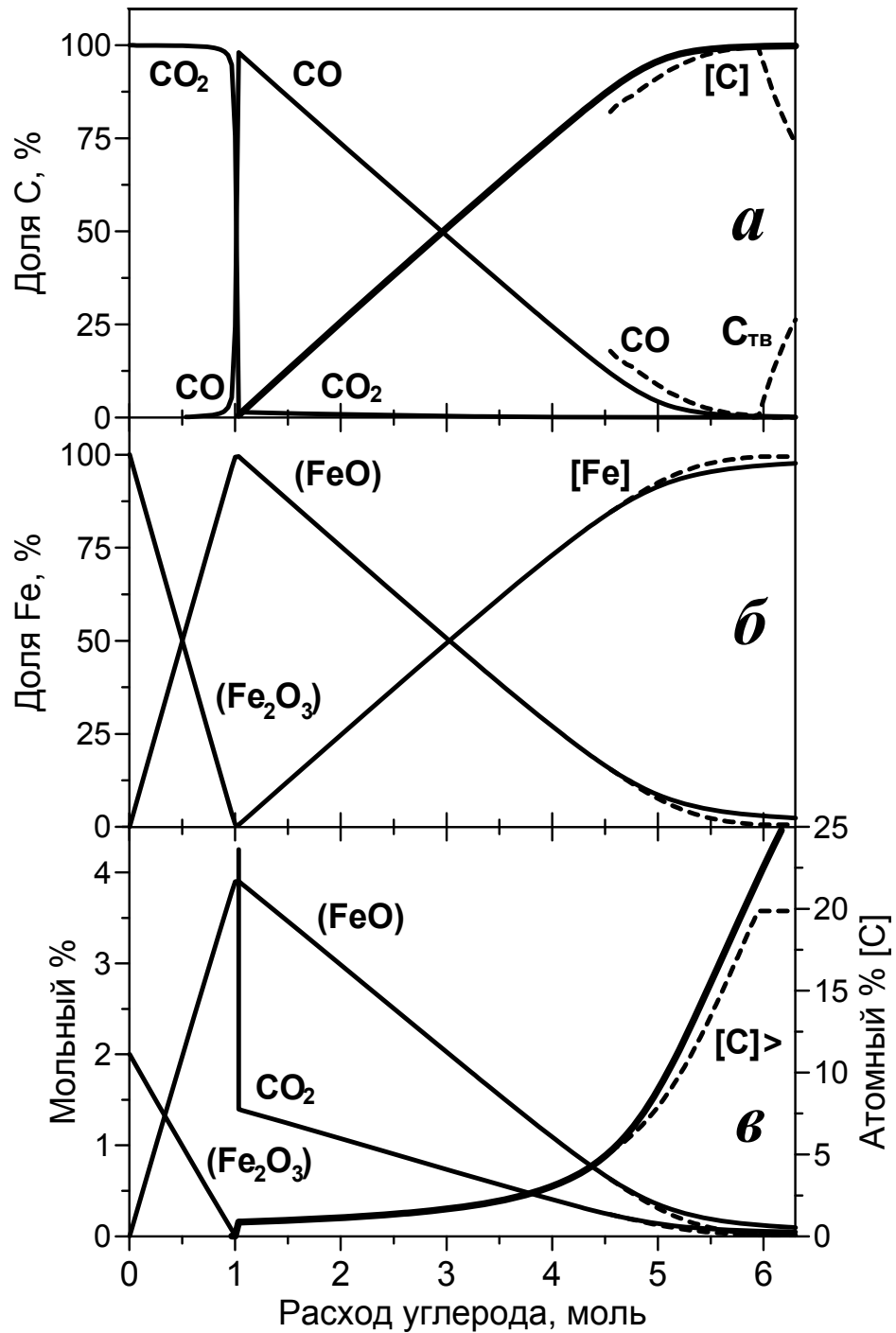


Рисунок 9 - Сопоставление результатов расчета модели 4 (—) и модели 5 (---)

Следует отметить, что проведенное ТДМ жидкофазного восстановления железа отражает общие закономерности процесса, но расчетные характеристики носят качественный характер. Прежде всего, это обусловлено использованием модели идеального шлакового раствора без учета активностей оксидов железа в шлаке.

Кроме того, применительно к условиям агрегатов жидкофазного восстановления, в частности для печи Ромелт, необходимость предварительного восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{FeO}$  в шлаке следует рассматривать как вывод. Это не означает невозможность восстановления железа и формирования капель железоуглеродистых расплавов в шлаковой ванне со средним объемным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  отличным от нуля. При замешивании частиц угля в шлак, безусловно, локально создаются условия для восстановления железа и формирования капель чугуна вне зависимости от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шлаковой ванне. Однако присутствие этого оксида, по-видимому, может заметно сказываться на общей кинетике процесса. Термодинамическое моделирование не позволяет оценить такое влияние, а также учесть свойства углеродного восстановителя, поэтому были проведены экспериментальные исследования.

### **3.2 Общая схема экспериментов. Методы исследования**

В лабораторных условиях невозможно воспроизвести все технологические особенности процесса Ромелт. Прежде всего, это относится к обеспечению барботажа шлаковой ванны за счет воздушно-кислородного дутья нижних фурм и дожигания отходящих газов с помощью кислорода, подаваемого на верхние фурмы. Однако, эти технологические процессы, в основном, отражаются на тепловом балансе печи, а не собственно на механизме восстановления.

Тем не менее, в лабораторных экспериментах было необходимо смоделировать основные, базовые особенности жидкофазного восстановления:

- подачу углеродного восстановителя на поверхность шлакового расплава;
- сохранение избытка свободного углерода как основного восстановителя;

- интенсивное перемешивание шлака в ходе длительной плавки;
- проведение эксперимента при заданной температуре 1400-1500°C.

Для обеспечения всех этих требований была сконструирована экспериментальная установка, которая в лабораторных условиях позволила максимально воспроизвести процесс жидкофазного восстановления. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 10.

Необходимость сбрасывания УМ на поверхность шлакового расплава определила выбор печного оборудования. Основой сконструированной установки является печь Таммана, которая позволяет работать с открытой верхней частью, и имеет восстановительный характер атмосферы.

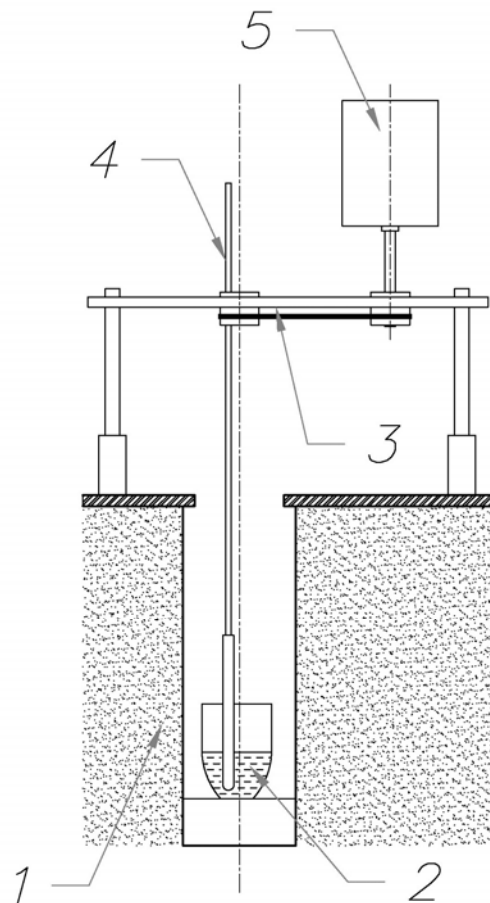


Рисунок 10 – Принципиальная схема экспериментальной установки:

- 1 – печь Таммана; 2 – корундовый тигель с расплавом; 3 – устройство по перемешиванию шлако-угольного расплава; 4 – сменная оснастка для перемешивания с термопарой; 5 – электрический привод

Вместо барботажа шлакового расплава газовым дутьем для его перемешивания использовали специальную оснастку, изготовленную из корунда, и присоединенную к приводу, обеспечивающему заданную интенсивность перемешивания расплава независимо от его вязкостных характеристик. Такое механическое перемешивание отличается от барботажа, но обеспечивает необходимое усреднение состава шлака по всему объему тигля и обновление реакционной поверхности шлак - УМ.

В качестве привода была выбрана лабораторная верхнеприводная мешалка. Дополнительно был изготовлен специальный редуктор, обеспечивающий безопасное расположение электропривода перемешивающего устройства от открытого верха печи и возможность измерения температуры посредством термопары, размещенной внутри перемешивающей оснастки.

В Приложении А приведен эскизный чертеж установки (рисунок А1) и устройства по перемешиванию шлако-угольного расплава (рисунок А2). Привод установки (верхнеприводная мешалка ПЭ-0270) крепился на опоре к верхней крышке печи. Специальная подставка с двумя отверстиями крепилась к крышке печи Таммана на четырех опорах. В отверстия подставки вставлялись подшипники, соединенные ременной передачей. Привод вращал первый подшипник, который с помощью ременной передачи вращал второй. В этот подшипник вставлялась алюминиевая втулка с отверстием, расположенным на расстоянии 0,5 см от центра. В отверстие вставлялась быстро заменяемая перемешивающая оснастка: шток, состоящий из керамической трубки (МКР-95) длиной 50 см и внешним диаметром 6 мм и корундового колпачка (МКР-99) диаметром 9 мм и длиной до 15 см. Эксцентрическое расположение штока обеспечивало его круговое вращение внутри тигля. Зажим, который крепился к штоку над втулкой, исключал проскальзывание, и позволял точно регулировать заглубление перемешивающей оснастки в шлак. Расстояние от колпачка до дна тигля составляло не более 2 мм, что позволяло перемешивать весь объем шлака. Внутри штока плотно вставлялась вольфрам-рениевая термопара (BP5/BP20) с незакрепленными контактами для периодического снятия показаний.

Последовательность проведения экспериментов по исследованию особенностей жидкофазного восстановления оксидов железа сводилась к следующим действиям. Тигель с исходным шлаком помещался в холодную печь, после чего производился нагрев. После расплавления шлака и вывода печи на рабочий режим (1450°C) на поверхность расплава сбрасывался УМ, и включалось перемешивающее устройство. Сброс угля считался началом отсчета времени опыта.

Скорость вращения во всех опытах составляла примерно  $3 \text{ с}^{-1}$ , что обеспечивало непрерывное обновление состава поверхностного слоя шлака и частиц угля, находящихся в контакте с ним. Замешивания частиц угля в расплав при этом не происходило. Таким образом, в условиях экспериментов реакционная поверхность шлак – уголь равнялась поверхности шлакового расплава.

Для воспроизведения условий во всех опытах масса шлака в тигле была одинакова (30 г). Рабочие тигли имели одинаковую геометрическую форму и размеры: высота – около 6 см, диаметр дна – примерно 2 см, диаметр верхней части – около 4,5 см. Глубина расплава шлака составляла примерно 1,5 см. Выбор корунда в качестве материала тигля и мешалки обусловлен его высокой устойчивостью к шлаковым расплавам. Контроль температуры в зависимости от продолжительности опыта проводили 2–4 раза, при этом мешалку останавливали, контакты термопары подсоединяли к потенциометру, и снимали показания. Время замера не превышало 20 с. При необходимости корректировали температуру расплава, которая во всех опытах составляла  $1450 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

По истечении заданного времени печь выключали, и после остывания примерно до 150 °C извлекали тигель. Холодный тигель разбивали и тщательно отделяли металлические включения.

Пробы шлака для анализа отбирали только из глубины слитка, исключая его поверхностную область. Примерно 10 г шлака дробили до размера частиц менее 1 мм и тщательно отмагничивали для удаления микрокапель восстановленного железа. Частицы шлака перетирали в агатовой ступке и просеивали на сите с ячейками размером 0,074 мм. После повторного отмагничивания порошка

получали пробы для химического анализа. Как и ранее шлаки анализировали в АСИЦ ВИМС на общее железо и двухвалентное, концентрацию ( $Fe^{3+}$ ) рассчитывали по разнице.

Степень восстановления железа  $\mu$  и долю трехвалентного железа  $\eta$  в шлаке вычисляли по формулам:

$$\mu = \frac{(Fe_{общ}^0) - (Fe_{общ})}{(Fe_{общ}^0)}, \quad (17)$$

$$\eta = \frac{(Fe^{3+})}{(Fe_{общ})}, \quad (18)$$

где  $(Fe_{общ}^0)$  – концентрация железа в исходном шлаке;

$(Fe_{общ})$  – после опыта;

$(Fe^{3+})$  – концентрация трехвалентного железа в шлаке после опыта.

Для подтверждения достоверности и воспроизводимости полученных данных проводили дублирующие опыты с практически полным повторением всех параметров. Эти опыты позволили оценить апостериорную ошибку экспериментальных данных.

Анализ полученных образцов металлической фазы на содержание углерода и серы выполнялся на анализаторе LECO CS-744. Изучение структуры и морфологии поверхности частиц угля проводили на электронном микроскопе HITACHI TM1000. Удельную поверхность углей определяли по адсорбции азота на анализаторе Quantachrome Nova 2200. Анализ на общее содержание серы в углях проводили на анализаторах SC-132 и SC-144DR фирмы LECO. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре Дрон-3. Для выявления соединений железа использован метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР).

### 3.3 Особенности восстановления оксидов двух- и трехвалентного железа из шлаков

#### 3.3.1 Выбор и подготовка исходных материалов

В синтетических модельных шлаках при постоянном соотношении базовых компонентов следовало обеспечить доминантное содержание FeO для шлаков с двухвалентным железом и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для шлаков с трехвалентным железом. При этом доля не доминирующего оксида в шлаке должна быть минимизирована. Это определило двухэтапное изготовление модельных шлаков. На первом этапе получали базовые безжелезистые шлаки системы SiO<sub>2</sub>–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO по методике идентичной для экспериментов с диссоциацией гематита (Раздел 2.2). На втором этапе, добавляя в них оксиды железа марки «Ч», готовили необходимые железистые шлаки.

Анализ ЯГР показал отсутствие примесей Fe<sup>2+</sup> в исходном порошке Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в порошке FeO обнаружено присутствие Fe<sup>3+</sup> в виде магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Соотношение Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> составляло 2,45, т.е. доля трехвалентного железа в исходной закиси составляла примерно 32%.

Сплавление железистых шлаков проводили в цилиндрических корундовых тиглях объемом 200 см<sup>3</sup> в печи Таммана. Подача порошковых материалов в печь сопровождается большим выносом частиц, поэтому сначала были изготовлены компактные образцы оксидов железа, которые получали, замешивая навески порошков оксидов в жидкое стекло. Смесь перемешивали на пластиковой подложке, собирали в «окатыш» и сушили на воздухе.

При получении железистых шлаков тигель с базовым шлаком нагревали и выдерживали при 1400 °С, затем в расплав вводили окатыши с оксидами FeO или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и тщательно перемешивали шлак. Необходимое количество оксида рассчитывали исходя из массы исходного шлака и необходимости получения общего содержания железа (Fe<sub>общ</sub>) примерно 5 %. Затем тигель охлаждали в печи до затвердевания шлака. Из-за ограниченного объема рабочей зоны печи и

размера тигля были проведены несколько плавов и получено по две партии (от 300 до 400 г) почти идентичных по составу шлаков.

Анализы полученных железистых шлаков приведены в таблице 5. Следует отметить, что в шлаках на основе  $\text{Fe}^{2+}$  доля  $\text{Fe}^{3+}$  (32 %) соответствует его содержанию в исходной закиси железа. Для шлаков на основе  $\text{Fe}^{3+}$  его доля составляет ~87 %, что является следствием частичной диссоциации оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при растворении в шлаке. Дополнительно была приготовлена третья партия (~350 г) шлака  $\text{Fe}^{3+}$ (3) в котором определили только общее содержание железа.

Таблица 5 - Химический состав исходных шлаков

Марка шлака	Концентрация, мас. %							Доля ( $\text{Fe}^{3+}$ ), %
	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	
$\text{Fe}^{2+}$ (1)	36,7	31,5	9,0	15,6	4,16	2,17	4,76	32,0
$\text{Fe}^{2+}$ (2)	36,3	31,9	9,7	15,0	4,31	2,52	5,11	34,5
$\text{Fe}^{3+}$ (1)	35,6	29,3	11,1	15,6	0,86	6,42	5,16	87,0
$\text{Fe}^{3+}$ (2)	35,6	29,3	11,1	15,6	0,92	6,59	5,33	86,5
$\text{Fe}^{3+}$ (3)	-	-	-	-	-	-	5,21	-

В качестве модельных восстановителей для экспериментов были выбраны два вида активных углей: каменноугольный активный уголь марки КАД [112] и березовый активный уголь марки БАУ-А [113].

Активные угли БАУ-А и КАД – углеродные тела с развитой пористой структурой и большой удельной поверхностью, которая в десятки раз больше, чем у других УМ. Активные угли имеют наибольшую реакционную способность к регенерации  $\text{CO}_2$ , и, следовательно, высокую восстановительную способность. При этом древесный уголь БАУ-А отличается малой зольностью и очень низким содержанием серы. У каменноугольного угля КАД эти характеристики значительно выше, и он является аналогом коксового остатка типичного энергетического угля, но с более высокой удельной поверхностью.



Оба активных угля КАД и БАУ-А представляли собой дробленые частицы. Для экспериментов из общего объема (для каждого угля более 5 кг) отбирали фракцию размером  $-2+1$  мм. Данная фракция, с учетом размера тигля, не затрудняла механическое перемешивание расплава.

На протяжении всего времени экспериментов необходимо было обеспечить многослойное (2-3 слоя) покрытие поверхности расплава частицами УМ. При одинаковом размере частиц насыпная плотность угля БАУ-А  $0,20 \text{ г/см}^3$  в 2 раза меньше, чем угля КАД  $0,41 \text{ г/см}^3$ . Это объясняется не столько большей зольностью КАД, сколько различием пористой структуры углей (рисунок 11).

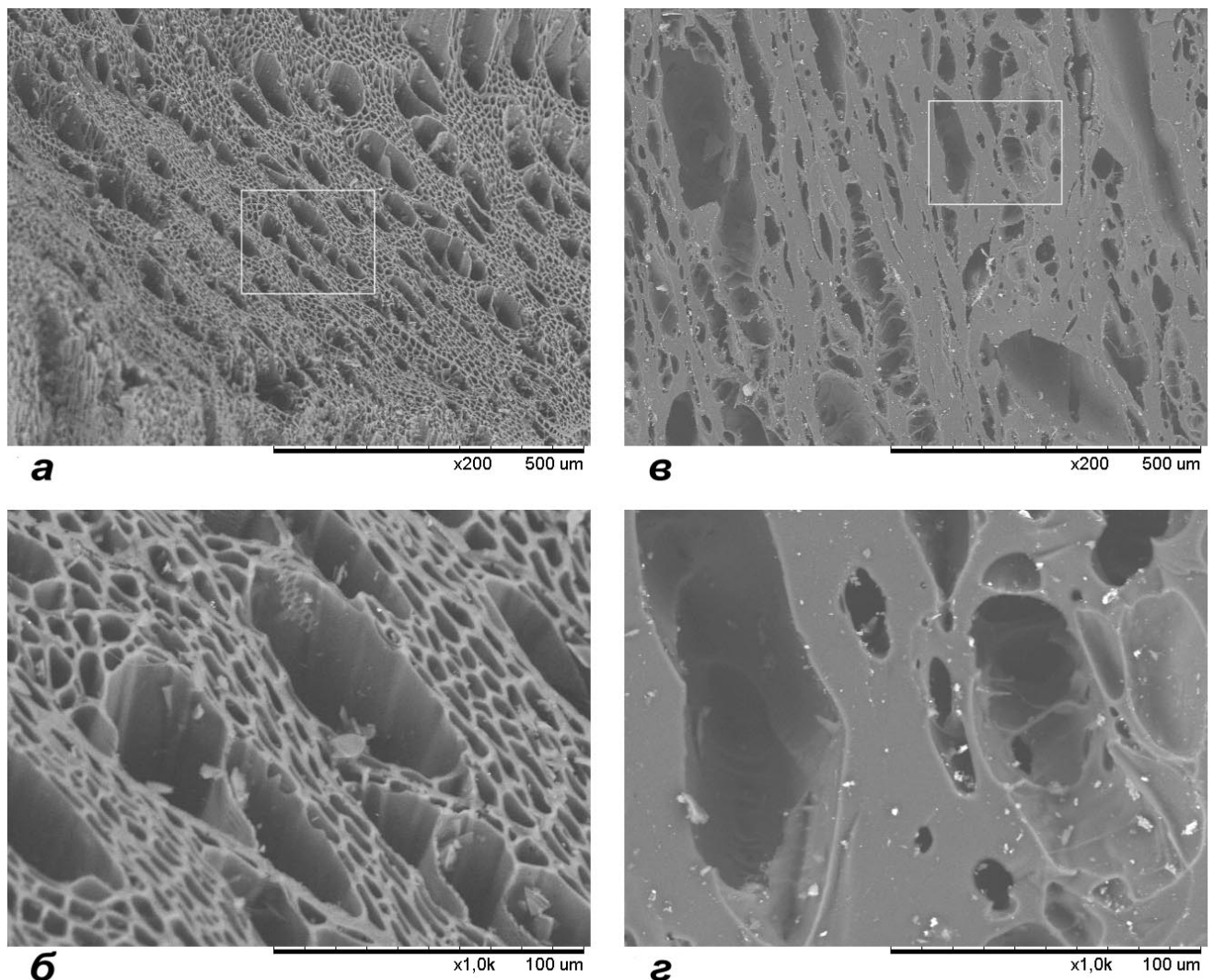


Рисунок 11 - Морфология поверхности активных углей:

*а, б* – угли БАУ-А; *в, г* – угли КАД (*б, г* – фрагменты)

Использование сканирующей электронной микроскопии показывает, что в угле БАУ-А велика доля макропор с размером 10-100 мкм, которые имеют форму трубчатых каналов, пронизывающих объем частиц угля (рисунок 11 *а, б*). Вклад таких пор в удельную поверхность угля очень мал (не более 0,2–0,5 м<sup>2</sup>/г), но они заметно увеличивают общую пористость и, следовательно, снижают эффективную плотность частиц угля. В угле КАД также присутствуют макропоры, но их доля заметно меньше. Поэтому насыпная плотность этого угля больше, чем у БАУ-А.

В предварительных опытах установлено, что при длительных выдержках угар угля КАД составляет около 1 г, но при исходной массе навески 3 г остающихся частиц достаточно для полного многослойного покрытия поверхности расплава. Угар угля БАУ-А может превышать 3 г, и для покрытия поверхности шлака масса исходной навески должна составлять примерно 5-6 г. С учетом этого во всех опытах с углем КАД масса навесок угля составляла 3 г, а для БАУ-А – 5 г. Для оценки представительности используемых навесок определили зольность предварительно высушенных проб активных углей (таблица 6).

Видно, что использование навесок БАУ-А массой 5 г зольность угля хорошо воспроизводится. Значение зольности навесок КАД массой 3 г имеет несколько больший разброс в пределах трех процентов. При этом среднее значение зольности составило 11,1 %, что в 5 раз больше, чем у угля БАУ - 2,2 %.

Также была определена удельная поверхность и общее содержание серы ( $S_{\text{общ}}$ ) в углях. В таблице 7 приведены характеристики углей и сравнение с паспортными значениями. В угле БАУ-А практически отсутствует сера (0,07 %), содержание золы мало (2,2 %). Для угля КАД обе эти характеристики почти в 5 раз больше. Однако содержание серы (0,33 %), заметно меньше паспортного значения (0,93 %). Оба угля имеют большую удельную поверхность, близкую по значению, но эффективная плотность угля КАД примерно в 2 раза больше, чем для БАУ-А. Основной вклад в удельную поверхность этих углей вносят микропоры с размерами менее 1,5 нм.

Таблица 6 – Распределение зольности навесок угля КАД и БАУ-А

Проба	Исходная масса, г	Масса зольного остатка, г	А, %
КАД № 1	3,000	0,281	9,4
КАД № 2	3,003	0,362	12,1
КАД № 3	3,000	0,383	12,8
КАД № 4	3,001	0,288	9,6
КАД № 5	3,004	0,357	11,9
КАД (среднее)	-	-	11,1
БАУ-А № 1	5,000	0,103	2,1
БАУ-А № 2	5,003	0,116	2,3
БАУ-А № 3	5,007	0,096	1,9
БАУ-А № 4	5,520	0,124	2,3
БАУ-А № 5	5,504	0,121	2,2
БАУ-А (среднее)	-	-	2,2

Таблица 7 – Характеристики углей БАУ-А и КАД

Характеристики	КАД		БАУ-А	
	паспортная	фактическая	паспортная	фактическая
А, %	15 – 18	11,1	не более 7	2,2
$\rho_{\text{нас}}$ , г/см <sup>3</sup>	-	0,40 – 0,42	0,24	0,19 – 0,21
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	-	572	-	530
S <sub>общ</sub> , %	0,93	0,33	0,06	0,07

### 3.3.2 Результаты экспериментов и их обсуждение

Таблицы с данными проведенных экспериментов приведены в Приложении Б. Зависимости степени восстановления  $\mu$  и доли трехвалентного железа  $\eta$  от времени выдержки (рисунок 12) показывают, что для угля КАД изменение  $\mu$  в ходе опыта имеет две важные особенности. Первая - это S-образный вид кинетических кривых восстановления с тремя четко выделяемыми периодами: инкубационный (начальный), главный период наиболее интенсивного восстановления и конечный, когда скорость процесса снижается.

Наличие инкубационного периода не является следствием прогрева навески угля и/или подстуживания шлака при ее подаче в расплав. Время прогрева по визуально наблюдаемой светимости частиц не превышает 15 с, а температура расплава сразу после подачи угля даже увеличивается на 5–10 °С. По-видимому, это следствие «утепления» поверхности расплава слоем угля. Дополнительный эффект дает окисление угля при его взаимодействии с влагой и кислородом воздуха, присутствующих в порах частиц угля.

Инкубационный период, прежде всего, обусловлен накоплением первичных капель железоуглеродистых расплавов, а последующая стадия быстрого восстановления – включением в этот процесс уже образовавшихся капель металла и растворенного в них углерода, обеспечивающего реакцию (2). Падение скорости восстановления в конечном периоде может объясняться снижением концентрации железа в шлаке.

Второй особенностью является разница в развитии процесса восстановления из шлаков, содержащих двух- и трехвалентное железо. Для шлака с доминированием  $\text{Fe}^{3+}$  кинетическая кривая восстановления запаздывает по времени на 5–10 мин. Интенсивное развитие процесса в этом шлаке становится возможным только после снижения доли  $\text{Fe}^{3+}$  (рисунок 12, в).

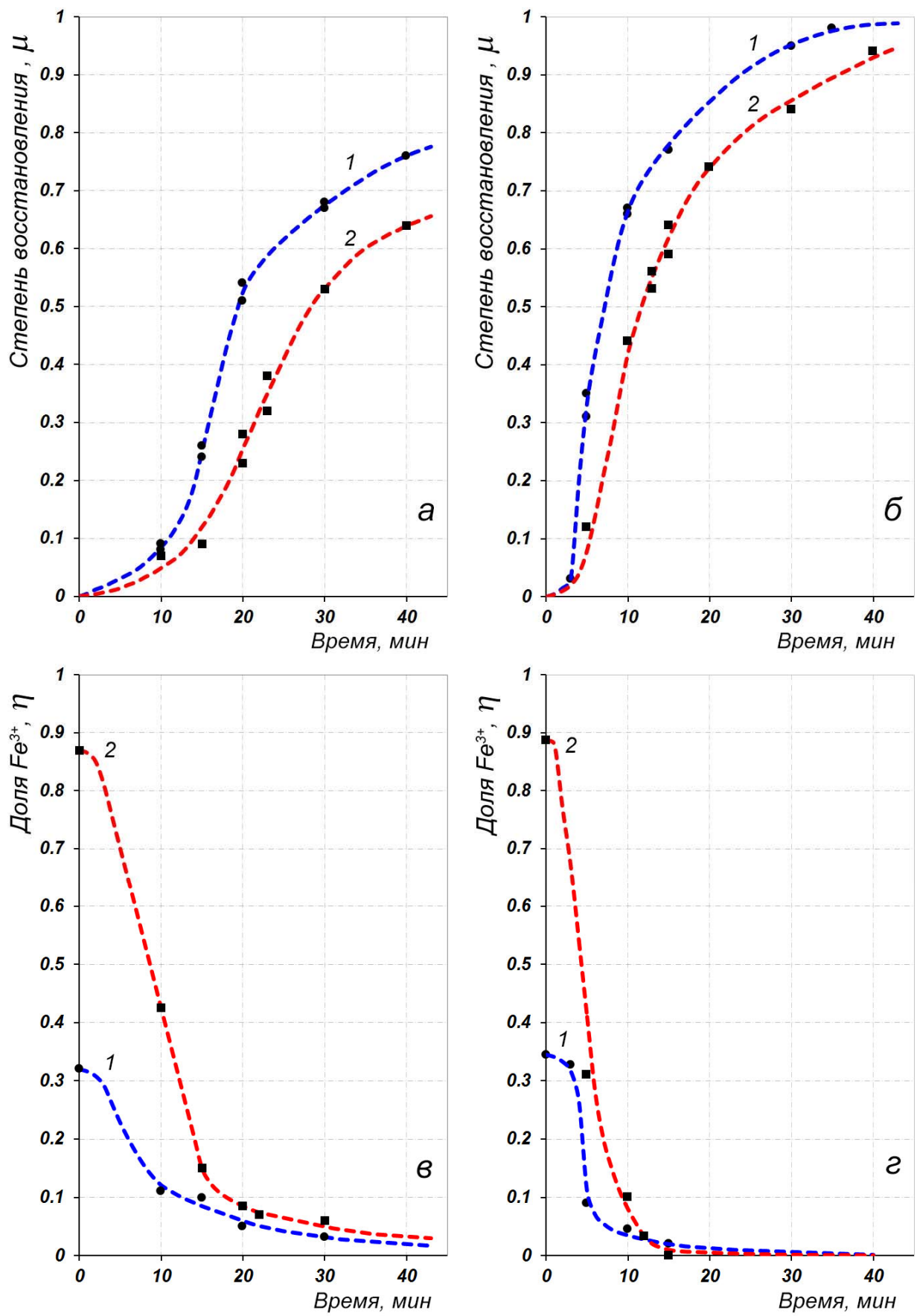


Рисунок 12 - Кинетика жидкофазного восстановления железа из шлаков:

1 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и 2 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) активными углями (а, в – КАД; б, г – БАУ-А)

Эта особенность четко проявляется и при использовании в качестве восстановителя угля БАУ-А (рисунок 12, б). При этом на начальных стадиях процесса опять происходит резкое снижение доли  $\text{Fe}^{3+}$  в шлаке (рисунок 12, з). Таким образом, вне зависимости от типа угля при жидкофазном восстановлении  $\text{Fe}^{3+}$  добавляется стадия его предвосстановления до  $\text{Fe}^{2+}$ .

Восстановительная способность угля БАУ-А заметно больше в сравнении с углем КАД. Это проявляется как в существенном уменьшении инкубационного периода, так и более крутом характере кинетических кривых восстановления (рисунок 12, а, б). В условиях экспериментов восстановление осуществляется как углеродом угля, так и растворенным углеродом уже образовавшихся капель металла, однако точное определение их вклада в процесс восстановления не представляется возможным. В ходе опыта постоянно изменяются концентрации в шлаке оксида железа, количество и размеры капель металла и содержание в них растворенного углерода.

Тем не менее, оценка интегральной скорости восстановления по линейным участкам главных периодов показывает, что для угля БАУ-А она примерно в два раза больше, чем для угля КАД. Степень восстановления в 50 % достигается уже примерно через 10 мин, а время почти полного восстановления ( $\mu$  более 0,9) составляет около 30 мин. Замедление процесса после 10–15 мин выдержки обусловлено снижением остаточной концентрации железа в шлаке менее 1 %. Для угля КАД такое замедление наблюдается при более высоком остаточном содержании железа в шлаке – примерно 1,6 %.

Дублирующие опыты, проведенные на шлаках ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и ( $\text{Fe}^{3+}$ ) для обоих активных углей, показали достаточно хорошую воспроизводимость результатов (рисунок 12 а, б). Следует принять во внимание, что даже незначительное изменение времени эксперимента на линейном участке главного периода может приводить к существенной разнице двух дублирующих экспериментальных точек.

Поверхность магнитных частиц обоих углей, отобранных после опытов, характеризуется обилием металлизированных капелек шлака (рисунок 13). В

трещинах и крупных порах частиц встречаются отдельные капли металла (рисунок 13, *з*).

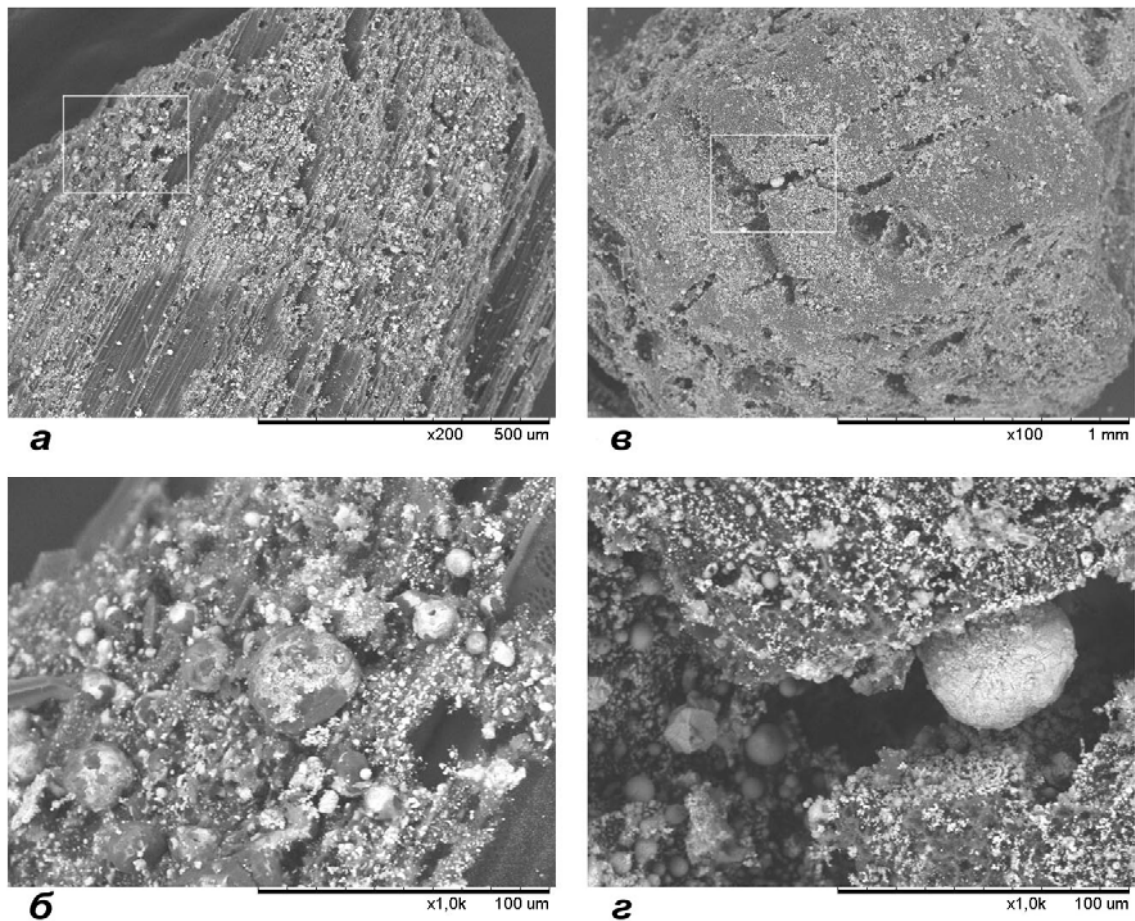


Рисунок 13 – Морфология поверхности активных углей после экспериментов:

*а, б* – угли БАУ-А; *в, з* – угли КАД (*б, з* – фрагменты)

Полученные данные позволяют отметить две возможные причины меньшей восстановительной способности и более раннего замедления процесса для угля КАД в сравнении с углем БАУ-А. Во-первых, малая зольность угля БАУ-А обуславливает его большую реакционную способность к регенерации  $\text{CO}_2$ , которая необходима для протекания процесса восстановления. Во-вторых, содержание серы в угле БАУ-А в 5 раз меньше, чем в угле КАД, и соответственно, при использовании угля БАУ-А концентрация серы в получаемом металле должна быть ниже.

Известно, что присутствие серы в железоуглеродистых расплавах значительно снижает скорость жидкофазного восстановления железа растворенным в металле углеродом. По данным работы [66], при 1400 °С скорость восстановления железа из шлака с 7,5% FeO расплавами Fe–C (4,7% [C]) снижается в 2,3 и 3,8 раз, если расплав содержит 0,03 и 0,04% серы, соответственно. Это объясняется поверхностной активностью серы, которая блокирует поверхность металла и препятствует развитию восстановления железа из шлака растворенным углеродом.

В связи с этим был проведен анализ получаемого металла на содержание серы и углерода. Однако даже после опытов с большими временами выдержки масса выделенных капель металла была недостаточна для подготовки проб и проведения анализа. Поэтому образцы были изготовлены в дополнительных опытах с переплавом капель металла, полученных после основных экспериментов.

Главной задачей этих опытов было получение капли-слитка металла (массой более 1 г), достаточного для проведения анализа на содержание серы и углерода. Дополнительным условием экспериментов было сохранение остаточной концентрации железа в шлаке примерно 2 %, то есть близком к стационарным значениям в шлаках печи Ромелт. Тигель с кусочками шлака (от серии опытов с соответствующим восстановителем,  $Fe_{\text{общ}} \sim 4,5 \%$ ) нагревали, выдерживали до расплавления и достижения температуры шлака 1450 °С. Затем на поверхность расплава подавали навеску угля с каплями металла и включали мешалку. При переплаве с углем БАУ-А вследствие сильного восстановления исходных шлаков начальную концентрацию железа увеличивали посредством добавления окатышей  $Fe_2O_3$ . Время выдержки составляло 15-20 мин.

Из полученных образцов металла были подготовлены пробы для анализа на содержание [C] и [S]. Дополнительно для шлаков определены концентрация серы (S) и общее содержание железа ( $Fe_{\text{общ}}$ ). Результаты анализов представлены в таблице 8.



Таблица 8 - Результаты анализа металла и шлака

Переплав	Масса пробы металла, г	Концентрация, мас. %			
		металл		шлак	
		[C]	[S]	(S)	(Fe <sub>общ</sub> )
БАУ-А	3,8	4,00	0,01	0,004	1,88
КАД №1	1,2	4,02	0,07	0,034	1,53
КАД №2	1,4	3,67	0,09	0,035	1,96

Содержание углерода в металле и остаточная концентрация (Fe<sub>общ</sub>) в шлаке во всех опытах примерно одинаковы, но для серы наблюдаются значительные различия между опытом с углем БАУ-А и опытами с углем КАД. Содержание серы в металле с углем КАД в 7–9 раз больше, чем в металле, полученном с углем БАУ-А. Концентрация серы в шлаке после переплавов с углем КАД также почти в 9 раз больше, чем в опыте с БАУ-А.

Таким образом, восстановительная способность использованных активных углей коррелирует с их зольностью и содержанием серы. Данное обстоятельство учитывали при выборе промышленных углей для дальнейших исследований.

Отраженные в диссертационной работе результаты ТДМ и экспериментального исследования восстановления оксидов двух- и трехвалентного железа из шлаков опубликованы в литературе [114; 115; 116].

## Выводы по главе

1. Проведено термодинамическое моделирование (ТДМ) жидкофазного восстановления оксидов железа и формирования чугуна в шлаковом расплаве с учетом удаления из реакционной зоны газообразных продуктов.
2. Результаты ТДМ показали, что жидкофазное восстановление до металлического железа возможно только после практически полного перехода ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в ( $\text{FeO}$ ). Формирование капель малоуглеродистых расплавов железа при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  возможно при остаточной концентрации ( $\text{FeO}$ ) в шлаке примерно 0,5-0,2 %.
3. Экспериментально установлено, что восстановление железа до металла из шлаков с доминированием  $\text{Fe}^{3+}$  идет медленнее. При этом на начальных стадиях процесса происходит резкое снижение доли  $\text{Fe}^{3+}$  в шлаке, связанное с восстановлением до  $\text{Fe}^{2+}$ .
4. Совокупность теоретических и экспериментальных исследований объясняет зависимость производительности печи Ромелт от вида перерабатываемого сырья и соотношения в нем оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ), что требует применения новых методов и подходов к переработке сырья, содержащего, в основном, трехвалентное железо.

## ГЛАВА 4 ЖИДКОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА КОКСОВЫМИ ОСТАТКАМИ УГЛЕЙ

### 4.1 Выбор и подготовка исходных материалов

В опытах использовали только шлаки, содержащие трехвалентное железо. В качестве восстановителя применялись коксовые остатки от углей (КОУ), которые могут быть использованы при переработке железорудного сырья в промышленных агрегатах.

Исходя из результатов, полученных на модельных восстановителях (активных углях БАУ-А и КАД), были выбраны следующие угли. Это отощенно-спекающийся уголь (ОС) Кузнецкого бассейна, сопоставимый по зольности и содержанию серы с активным углем КАД; отдельный кусок отощенно-спекающегося угля (ОС<sub>1</sub>), отличающийся повышенной зольностью; бурый уголь (Б) месторождения Кье Тее (Республика Мьянма) со средним значением зольности и аномально высоким содержанием серы. Такой выбор углей был обусловлен, прежде всего, необходимостью выявить наиболее значимый фактор (зольность или содержание серы), влияющий на кинетику процесса восстановления.

Если характеристики сортового угля ОС Кузнецкого бассейна хорошо известны [117], то для бурого угля месторождения Кье Тее были проведены полные и всесторонние исследования. Они были выполнены в Испытательном центре ФГУП «Институт горючих ископаемых» (ИГИ) с использованием промышленной пробы угля массой 50 кг.

Петрографическое исследование угля [118] показало, что минеральные включения составляют около 10 % и представлены, в основном, сульфидами железа и глинистыми минералами. Сульфиды железа (пирит и марказит) встречаются в виде отдельных кристаллов треугольной и ромбовидной формы, а также их ассоциаций.

Согласно выполненным исследованиям уголь имеет следующую марку по ГОСТ [119]: класс 04, категория 0, тип 20, марка Б – бурый, группа 3Б, подгруппа 3БВ (третий бурый витринитовый). Результаты технического и элементного анализов угля представлены в таблица В1, а химический состав золы - в таблице В2 (Приложение В).

В печи Ромелт уголь падает сверху в шлаковую ванну с температурой примерно 1450°C, т.е. выход летучих угля происходит при сверхбыстром нагреве. Данное обстоятельство потребовало разработки специальной методики приготовления КОУ при сверхбыстром нагреве. При получении КОУ кусочки исходного угля размерами около 1 см сбрасывали в корундовый тигель, размещенный в печи Таммана с температурой 1450 °C. После выхода летучих тигель с КОУ охлаждали в отключенной печи. Полученный материал дробили и отсеивали фракцию –2+1 мм, которую использовали в экспериментах по восстановлению. Таким образом, были получены три вида коксовых остатка: КОУ-Б – бурого угля, КОУ-ОС – угля ОС с обычной (паспортной) зольностью и КОУ-ОС<sub>1</sub> – угля ОС с повышенной зольностью.

Во всех опытах масса навесок КОУ составляла 3 г. Для оценки представительности используемых навесок (аналогично активным углям) определили зольность пяти навесок предварительно высушенных проб каждого КОУ. Отклонения зольности по каждому КОУ находились в пределах 5 % от среднего значения. В таблице 9 приведены усредненные данные по зольности навески КОУ и результаты анализа на содержание серы в полученных материалах.

Таблица 9 – Средняя зольность навески КОУ и содержание серы

Название УМ	A, %	S <sub>общ</sub> , %
КОУ-ОС	11,3	0,27
КОУ-ОС <sub>1</sub>	27,0	0,27
КОУ-Б	20,5	1,96

Для исследования поведения серы при нагреве высокосернистого угля были проведены анализы исходного угля Б и КОУ-Б методами рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии (Приложение В, рисунки В1-В4). По совокупности полученных данных можно сделать вывод, что в исходном угле Б сера присутствует в двух минеральных составляющих: гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и пирит  $\text{FeS}_2$ . При нагреве и получении КОУ в условиях высокотемпературной выдержки включения гипса и пирита в объеме угольных частиц превращаются в  $\text{CaS}$  и  $\text{FeS}$ , соответственно. Такое превращение исходных серосодержащих материалов полностью соответствует известным в литературе данным [108].

#### 4.2 Результаты экспериментов и их обсуждение

Кинетические кривые жидкофазного восстановления железа с применением КОУ имеют S-образный вид, как и для активных углей БАУ-А и КАД (рисунок 14). Однако увеличивается продолжительность начального (инкубационного) периода, когда восстановление идет преимущественно углеродом самих угольных частиц. Увеличение начального периода наблюдается в последовательности КОУ-ОС  $\rightarrow$  КОУ-ОС<sub>1</sub>  $\rightarrow$  КОУ-Б.

При одинаковой зольности КАД и КОУ-ОС эту разницу можно объяснить большей реакционной способностью активного угля к регенерации  $\text{CO}_2$  за счет значительной удельной поверхности. Повышенная зольность КОУ-ОС<sub>1</sub> делает этот материал еще менее активным, однако для КОУ-Б, зольность которого меньше чем КОУ-ОС<sub>1</sub>, наблюдается наибольший инкубационный период.

Заметные различия проявляются и на втором, главном периоде восстановления, когда наряду с углеродом угольных частиц в процессе участвует углерод, растворенный в каплях получаемого металла. Для КОУ-ОС<sub>1</sub> и КОУ-ОС этот период имеет четко выраженный характер, и при больших временах значения степени восстановления приближаются к показателям КАД, а для КОУ-ОС даже превосходят их. Однако для КОУ-Б заметного главного периода не наблюдается,

восстановление идет с малой скоростью, как на пологом заключительном периоде КАД. Это можно объяснить только высоким содержанием серы. При жидкофазном восстановлении по мере расходования углерода включения  $\text{CaS}$  и  $\text{FeS}$  будут появляться на поверхности частиц КОУ, причем  $\text{CaS}$  будет растворяться в шлаке, а  $\text{FeS}$  может растворяться в каплях первичного металла. Сера в железе является поверхностно-активным элементом и, блокируя поверхность капель металла, препятствует развитию восстановления растворенным углеродом, которое обеспечивает максимальную скорость суммарного процесса.

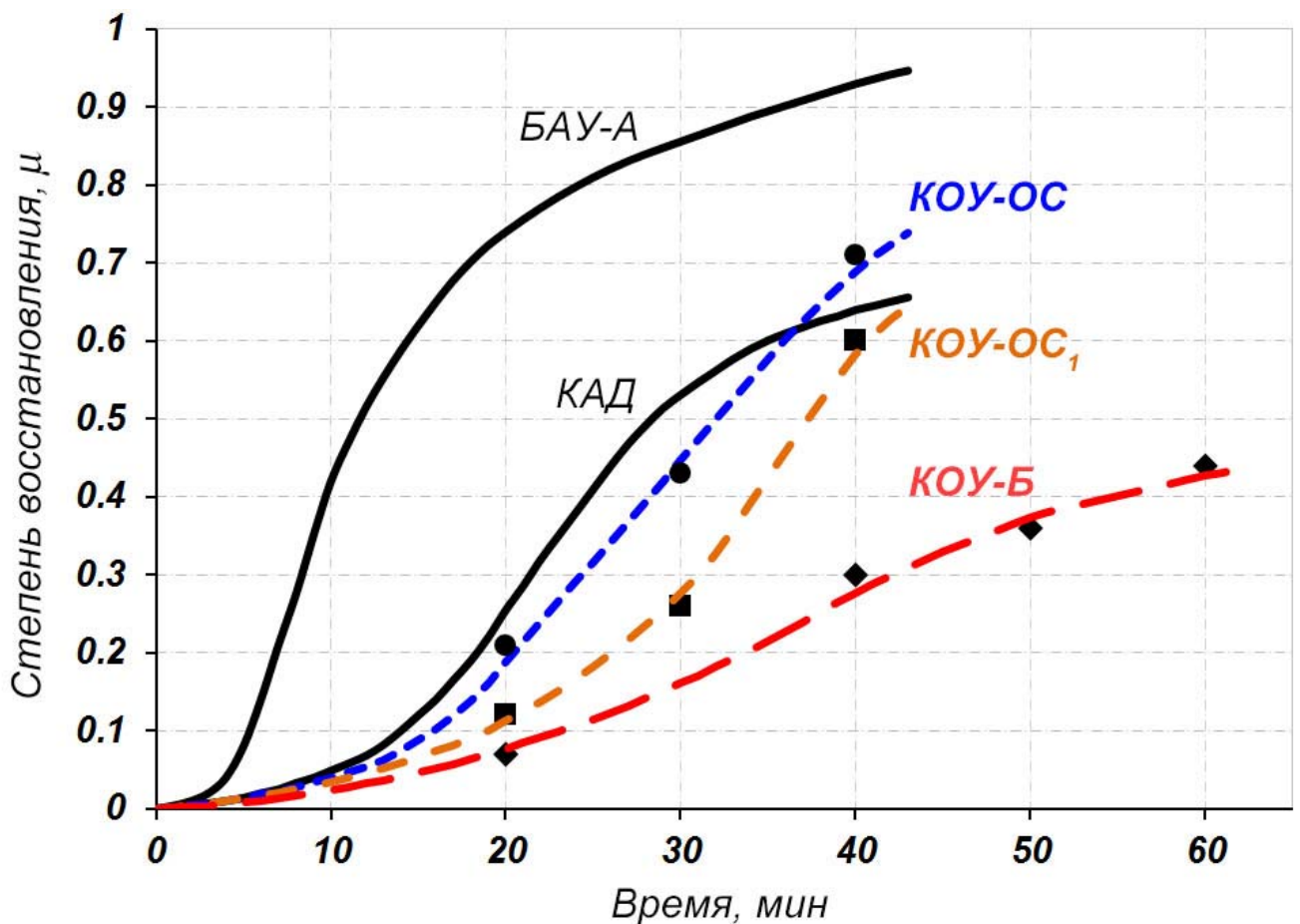


Рисунок 14 - Кинетика жидкофазного восстановления железа  
 коксовыми остатками углей (КОУ) ОС, ОС<sub>1</sub>, Б  
 в сравнении с активными углями БАУ-А и КАД

Образцы для анализа металла были получены в опытах по переплаву аналогичных для активных углей. Сводные результаты анализов на углерод и серу в металле и шлаке для всех использованных в экспериментах углеродсодержащих материалов представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Результаты анализов металла и шлака

Название УМ	Характеристики УМ		Металл		Шлак	
	A, %	S <sub>общ</sub> , %	[C]	[S]	(S)	(Fe <sub>общ</sub> )
КОУ-Б	20,5	1,96	0,99 <sup>1</sup>	1,12	0,21	1,73
			2,03 <sup>2</sup>	0,72		
КОУ-ОС <sub>1</sub>	27,0	0,27	3,43	0,055	0,028	1,86
КОУ-ОС	11,3	0,27	3,05	0,035	0,013	2,01
БАУ-А	2,2	0,07	4,00	0,009	0,0038	1,88
КАД	11,1	0,33	3,67	0,090	0,035	1,96

По степени увеличения содержания серы в металле использованные углеродные материалы образуют ряд: БАУ-А → КОУ-ОС<sub>1</sub> → КОУ-ОС → КАД → КОУ-Б, что соответствует содержанию серы в УМ. Аналогичная последовательность существует и для концентрации серы в шлаке. Аномально высокие значения наблюдаются при использовании КОУ-Б.

Сопоставление этих результатов с видом кинетических кривых показывает четкую корреляцию между содержанием серы в металле и скоростью восстановления на главном периоде. По степени убывания скорости УМ образуют аналогичный ряд. Таким образом, доминирующим фактором, определяющим скорость жидкофазного восстановления, в данном случае является содержание серы в получаемом металле.

<sup>1</sup> анализ слитка на дне тигля

<sup>2</sup> анализ капли металла на поверхности

Высокое содержание серы в металле, получаемом с КОУ-Б, прежде всего, определяется присутствием сульфида железа  $\text{FeS}$  в составе этого материала. При одинаковой общей концентрации серы в КОУ-ОС<sub>1</sub>, КОУ-ОС и КАД ее количество, переходящее в металл, заметно больше при использовании угля КАД и минимально для КОУ-ОС. По-видимому, это может быть следствием различий в серосодержащих минеральных компонентах, особенно  $\text{FeS}$ .

Таким образом, содержание серы в угле - доминирующий фактор, влияющий на скорость восстановления железа из шлака. Наибольший негативный эффект определяется наличием в составе угля сульфидов железа. Это согласуется с данными [102], где отмечается зависимость качества металла (по сере) в процессе Ромелт от содержания пиритной серы в угле.

#### **4.3 Предложения по совершенствованию технологии Ромелт**

По совокупности проведенных исследований можно утверждать, что окисленность железа в исходном сырье имеет существенное значение для жидкофазного процесса получения чугуна Ромелт. Использование железорудных материалов, содержащих, в основном, трехвалентное железо, приводит к снижению производительности печи и увеличению остаточной концентрации железа в шлаке. Известные способы управления процессом Ромелт не предусматривают контроль соотношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  в шлаковой ванне. Поэтому для улучшения управления процессом следует рекомендовать контролировать не только общее содержание железа в шлаке, но и его валентное состояние. Однако решение задачи увеличения эффективности переработки высокоокисленного сырья требует применения новых методов и подходов.

На основе исследований предложены решения по совершенствованию технологии Ромелт, позволяющие добиться улучшения технологических показателей процесса при переработке сырья, в составе которого доминирует трехвалентное железо:



- Вдувание мелких фракций угля в шлаковую ванну печи Ромелт (применение пылеугольного топлива).
- Разделение процессов растворения/предвосстановления до  $\text{Fe}^{2+}$  исходного сырья и окончательного восстановления/формирования чугуна (дуплекс-процесс Ромелт).

#### **4.3.1 Применение пылеугольного топлива**

Технология вдувания пылеугольного топлива (ПУТ), получаемого из некоксующихся энергетических углей, в последнее время достаточно широко используется в доменных печах и хорошо отработана [120; 121]. Вдувание ПУТ благоприятно отражается на ходе доменной плавки и технико-экономических показателях производства чугуна благодаря существенной экономии кокса.

В технологии Ромелт в настоящее время не предусмотрено разделение угля на фракции перед загрузкой в печь. В тоже время в шихте присутствует значительное количество мелких частиц угля, которое зависит от условий добычи, последующей переработки, хранения и транспортировки.

В надшлаковом пространстве печи существуют мощные восходящие газовые потоки выделившихся из ванны газов и боковые, образующиеся от дутья фурм для дожигания. Эти потоки препятствуют достижению малыми частицами угля шлаковой ванны. Наиболее мелкие частицы витают в зоне дожигания и могут уноситься с газовой фазой, что подтверждается данными по замерам состава пыли на различных кампаниях опытной печи Ромелт (НЛМК). Даже после котла-охладителя в пыли газоочистки всегда содержался углерод в количествах 5-20 %. В итоге мелкие фракции угля практически не участвуют в процессе восстановления, а постоянное присутствие углеродных частиц в зоне дожигания приводит к ухудшению теплового баланса агрегата из-за уменьшения степени дожигания газов.

Восстановление железа в печи Ромелт происходит преимущественно в верхнем слое шлаковой ванны, насыщенном КОУ. Замешивание КОУ в объем

шлаковой ванны затруднено из-за плохого смачивания частиц шлаком. Вполне очевидно, что вдувание ПУТ в объем шлаковой ванны приведет к увеличению времени и площади контакта железосодержащего расплава с углем. Это интенсифицирует восстановительный процесс, особенно предвосстановление до  $\text{Fe}^{2+}$  в объеме шлака.

Таким образом, отсев мелких (менее 5 мм) фракций угля, их подготовка и вдувание в виде ПУТ в шлаковую ванну на уровне фурм нижнего ряда, позволит улучшить показатели работы печи. Дополнительно уменьшится вынос угля с отходящими газами, повысится степень дожигания газов, что также положительно отразится на показателях работы печи.

Приведенное в диссертационной работе техническое решение по применению ПУТ для печи Ромелт опубликовано в работах [122; 123]. Получен патент РФ [124] на изобретение «Способ производства чугуна процессом жидкофазного восстановления Ромелт». Изобретение неоднократно отмечено на международных выставках различными наградами.

В области практического применения совместно с организацией ООО «МетПромПроект» выполнена разработка технологического задания на проектирование основных технических и проектных решений комплекса по приготовлению и подаче в печь Ромелт пылеугольного топлива в количестве до 10 т/час (Арх. № МПП-284773-ОПР.ПЗ).

На рисунке 15 представлена схема производства и вдувания угольной пыли в печь Ромелт. Условно процесс можно разделить на следующие основные технологические операции:

- выделение из общего потока угля необходимой фракции;
- подача угля выделенной фракции в пылеприготовительное отделение;
- помол и сушка угля;
- промежуточное хранение ПУТ;
- транспортировка и вдувание ПУТ в печь Ромелт в потоке азота.

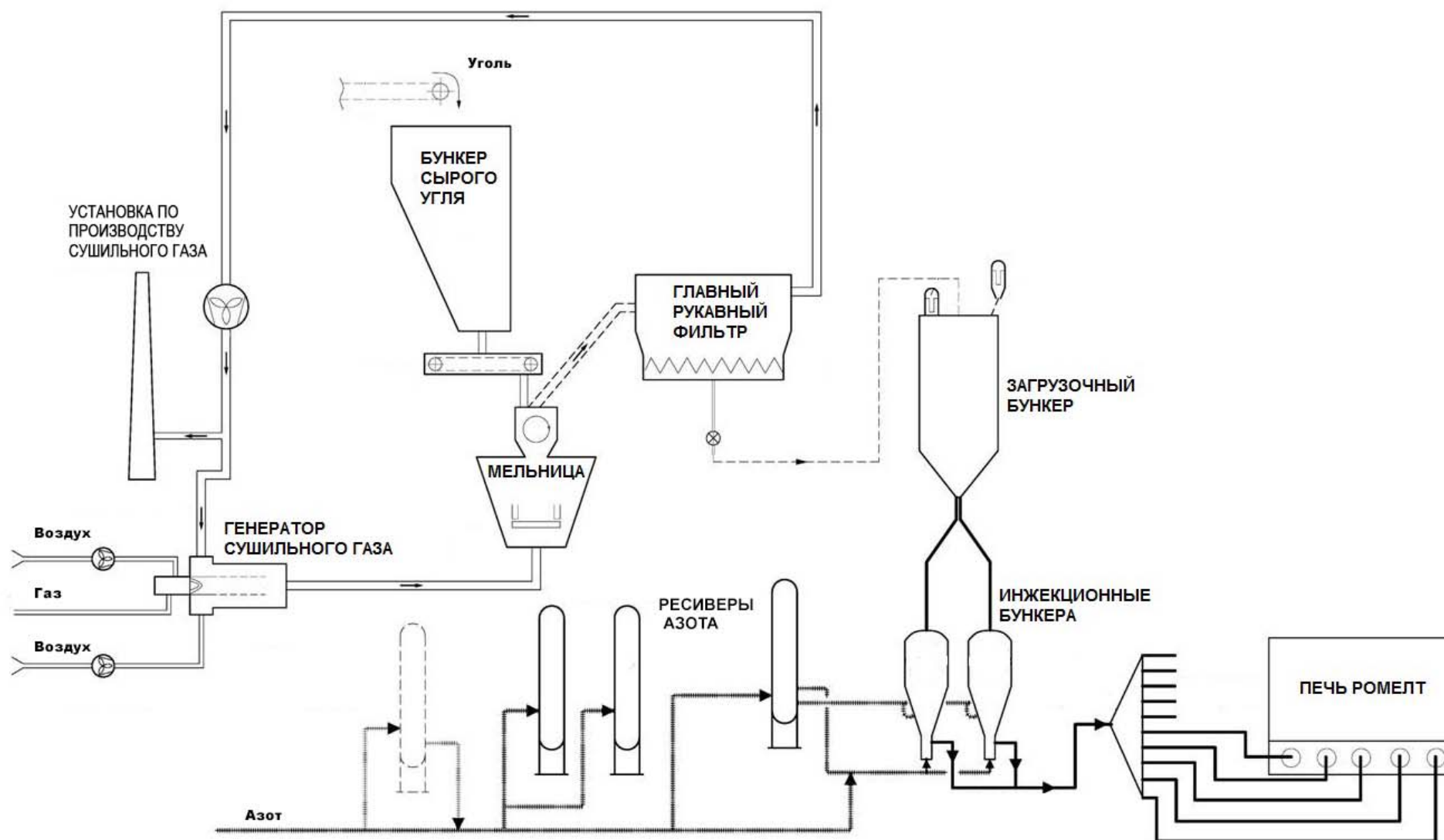


Рисунок 15 - Схема производства и вдувания ПУТ в печь Ромелт

На основе технологического задания было разработано «Предложение по переработке железосодержащих отходов интегрированного металлургического завода процессом Ромелт» (Арх. № МП-284781-ПП). В этой работе были выполнены основные технические решения по комплексу Ромелт с применением ПУТ для переработки железосодержащих отходов НЛМК.

#### **4.3.2 Разделение стадий плавления и восстановления**

Как показано ранее, попадающий в жидкий шлак гематит диссоциирует лишь частично, а восстановление железа из шлаков с доминирующим содержанием трехвалентного железа идет менее интенсивно, чем из шлаков с двухвалентным железом. Это подтверждается и проведенным анализом производственных данных опытно-промышленной печи Ромелт (раздел 1.3). Поэтому для переработки высокоокисленного железорудного сырья предложен комплекс из двух печей. Условно такой процесс можно назвать «дуплекс-процесс Ромелт».

В первой (плавильно-восстановительной) печи осуществляется подготовка шлакового расплава, в котором оксид трехвалентного железа частично становится двухвалентным. При этом в первую печь могут подаваться более низкосортный уголь и неподготовленные флюсы для формирования необходимого состава шлака (например, известняк вместо извести). Во второй (восстановительной) печи, происходит окончательное восстановление железа и формирование чугуна. Технически возможно реализовать отвод газов из второй печи в первую для дожигания и возврата тепла.

По данному направлению получено два патента РФ [125; 126] на изобретения: «Способ управления процессом жидкофазного восстановления Ромелт для переработки железосодержащих материалов высокой степени окисленности» и «Способ производства чугуна дуплекс-процессом Ромелт (варианты)». Предложенные технические решения позволяют добиться

улучшения технологических показателей процесса при переработке сырья, в составе которого доминирует трехвалентное железо.

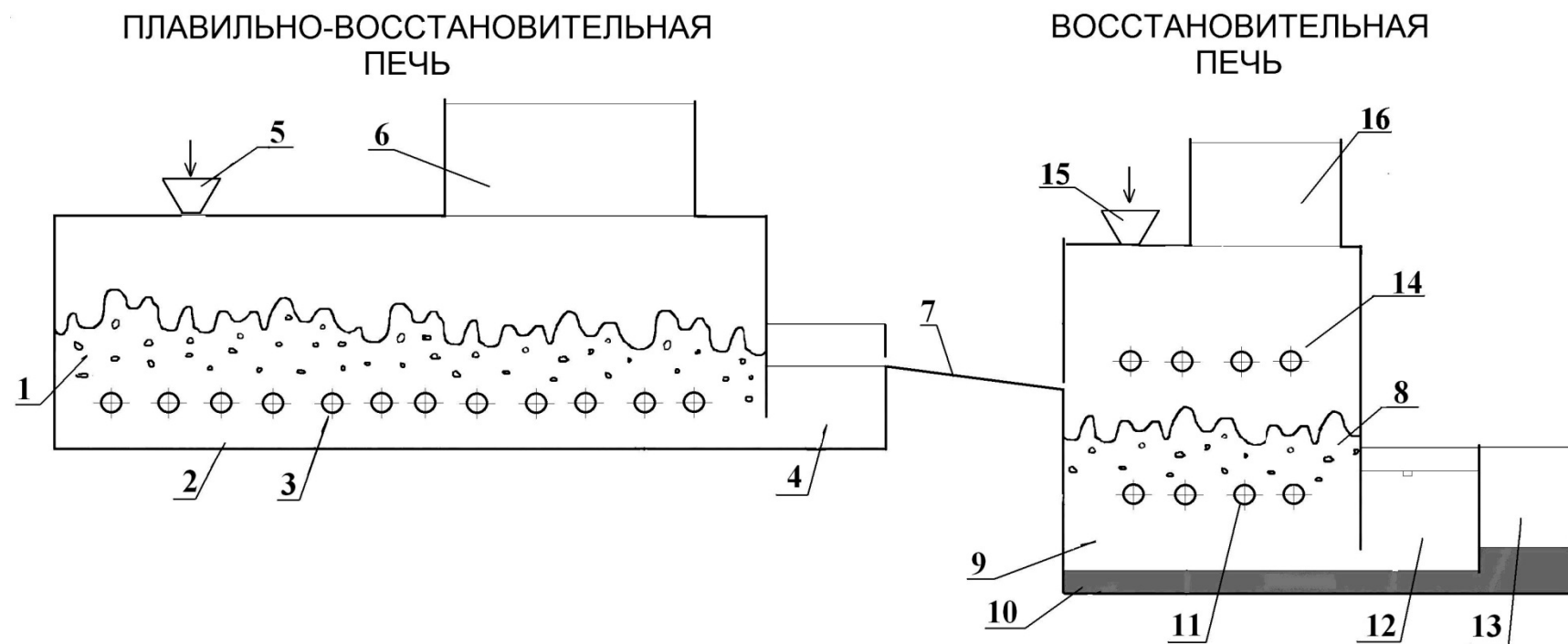
На рисунке 16 приведена одна из возможных схем реализации предлагаемого технического решения. В шлаковую ванну (восстановительной) печи Ромелт поступает расплав, предварительно подготовленный в дополнительной печи барботажного типа. Печи соединены между собой желобом, и подача расплава из первой печи во вторую осуществляется сверху через торцевую стенку.

Концепция дуплекс-процесса Ромелт использована в ряде работ, выполненных на основании обращений металлургических предприятий РФ и зарубежных стран (Приложение Г):

1) «Технологическая концепция переработки железной руды для ОАО «Белсталь». Работа выполнена в связи с обращением ОАО «Белсталь» в НИТУ «МИСиС» №01Д-73/И 27 марта 2015 г. по реализации технологии Ромелт в проекте горно-металлургического комплекса. В работе приведены основные технологические показатели печи Ромелт в одно- и двухпечном вариантах.

2) «Technological parameters and Romelt plant structure for processing iron-containing materials at HadiSolb works, Egypt». Работа выполнена в соответствии с протоколом переговоров от 05.04.2017 между НИТУ «МИСиС», АО «ВО «Тяжпромэкспорт», ОАО «Ленгипромез» и Таббинским металлургическим институтом (TIMS) и металлургическим комбинатом HadiSolb в Каире. В работе приведены технологические показатели использования дуплекс-процесса Ромелт для переработки неиспользуемых железных руд Эль-Бахарийского месторождения и железосодержащих отходов завода HadiSolb, разработаны возможные планы расположения комплекса, цеха и схем расположения печей.

3) «Технические решения и технологические расчеты по использованию технологии Ромелт для переработки железосодержащих руд Бескемпирского месторождения в Мангистауской области, Республика Казахстан». Работа выполнена в соответствии с обращением компании ТОО «Техногран-Актобе» (Казахстан)



**Плавильно-восстановительная печь:** 1 зона барботируемого шлака, 2 зона спокойного шлака, 3 барботажные фурмы, 4 отстойник для шлака, 5 отверстие для загрузки шихты, 6 дымоход в котел-утилизатор, 7 желоб, соединяющий плавильно-восстановительную печь и печь восстановления

**Печь восстановления:** 8 зона барботируемого шлака, 9 зона спокойного шлака, 10 зона металла, 11 барботажные фурмы, 12 отстойник шлака, 13 отстойник металла, 14 фурмы для дожигания газов, 15 отверстие для загрузки шихты, 16 дымоход в котел

Рисунок 16 - Схема реализации дуплекс-процесса Ромелт

и по хозяйственному договору № 44-18/0700 от 26.04.2017 на выполнение научно-исследовательской работы между НИТУ «МИСиС» и АО «ВО «Тяжпромэкспорт» в период с 26 апреля по 27 июля 2017 г. На основе проведенных исследований составов сидеритовых руд и бурых железняков Бескемпирского месторождения рассчитаны технологические показатели дуплекс-процесса Ромелт для двух видов руд.

## ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Методами термодинамического моделирования и экспериментально показано, что жидкофазное восстановление железа из шлака с доминированием трехвалентного железа протекает медленнее, чем из шлака с двухвалентным железом. При этом восстановлению до металлического железа и формированию чугуна предшествует стадия восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ .

2. Теоретически и экспериментально установлена частичная диссоциация  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при растворении в шлаковом расплаве при температурах ниже температуры разложения чистого гематита. Повышение температуры и снижение общего содержания железа в шлаке способствует диссоциации, однако для параметров, характерных для технологии Ромелт, доля образующегося  $\text{FeO}$  не превышает 10-15 %.

3. В соответствии с разработанной моделью восстановления установлены причины снижения производительности и повышения содержания железа в шлаке на опытных плавках печи Ромелт (НЛМК) при переработке аглоруды. Для улучшения управления процессом необходимо контролировать не только общее содержание железа в шлаке, но и его валентное состояние.

4. Выявлено отрицательное влияние пиритной серы угля на процесс жидкофазного восстановления железа. В промышленных агрегатах следует ограничить применение углей, содержащих сульфиды железа.

5. Для переработки в печи Ромелт окисленного железорудного сырья на основе трехвалентного железа предложено использовать отдельные агрегаты предварительного восстановления (до  $\text{Fe}^{2+}$ ) и окончательного восстановления железа и формирования чугуна. На предлагаемое усовершенствование получено два патента РФ.

6. Для интенсификации процесса восстановления железа, уменьшения выноса угольной пыли из печи и повышения степени дожигания газов предложено проводить отсев мелких фракций угля с последующей их подготовкой и вдуванием в объем шлаковой ванны. На предлагаемое решение получен патент РФ.



7. Результаты исследований были использованы при выполнении хоздоговорных работ, технико-коммерческих предложений и технологических расчетов процесса Ромелт.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курунов И.Ф., Савчук Н.А. Состояние и перспективы бездоменной металлургии железа. – М.: Черметинформация, 2002. – 198 с.
2. Шкурко Е.Ф., Валавин В.С., Макеев С.А. Анализ внедоменных и бескоксовых процессов получения железа из руд // Каталог статей «Черная Металлургия: состояние и перспективы». Специальный выпуск: Институту «Черметинформация» 70 лет. – 2013. – С. 112-124.
3. Alternative ironmaking techniques [Электронный ресурс] // JRC reference report best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production. – 2012, – Chapter 10. – P. 521-536. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/IS\\_Adopted\\_03\\_2012.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/IS_Adopted_03_2012.pdf)
4. Anameric B., Kawatra S.K. Direct iron smelting reduction processes // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2008. – P. 1- 51.
5. Noldin Jr J.H. An overview of the new and emergent ironmaking technologies // Millennium Steel. – 2012. – P. 19-25.
6. Leonard G., Bertling R. Latest commissioning and operational results of Corex C-2000 plants // 58-th Ironmaking Conference. – Chicago. – 1999. – С. 355-360.
7. Результаты двухлетней эксплуатации установки COREX в Южной Корее / Бем К., Эберле А., Айхбергер Э. и др. // Черные металлы. – 1998. – Ноябрь-декабрь. – С. 20-26.
8. Direct use of fine ore in the Corex process / S. Joo, M.K. Shin, M. Cho et al. // Ironmaking Conference Proceedings. – Toronto, 1998. – V. 57. – P. 1223–1228.
9. New developments accompanying the Corex technology / A. Eberle, D. Siuka, C. Böhm, W. Schiffer // Smelting reduction for ironmaking. Proceedings of the National Conference. – Bhubaneswar, 2002. – P. 35-45.
10. Gupta S.K., Tandon J.K. Performance of Corex ironmaking technology at Jindal Vijayanagar Steel Ltd // Smelting reduction for ironmaking. Proceedings of the National Conference. – Bhubaneswar, 2002. – P. 46-60.

11. Development and future potential of the Finex process / J.L. Schenk, W.L. Kepplinger, F. Walner et al. // 2-nd International Congress on the Science and Technology of Ironmaking and 57-th Ironmaking Conference. – Toronto, 1998. – P. 1549-1557.
12. Direct Iron Ore Smelting Reduction Process (DIOS) [Электронный ресурс] // Clean Coal Technologies in Japan. Technology Innovation in the Coal Industry. – 2007. – P. 47-48. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: [http://www.jcoal.or.jp/eng/cctinjapan/cct\\_english.pdf](http://www.jcoal.or.jp/eng/cctinjapan/cct_english.pdf)
13. Kitagawa T. Compact, economical and ecological ironmaking process– DIOS // Commercializing New Hot Metal Processes Beyond the Blast Furnace: International Conf. – Atlanta, 2000. – P. 1-15.
14. Dry R., Bates C., Price D. HIs melt – the future in direct ironmaking. // ICSTI / 58th Ironmaking Conference Proceedings. – 1999. – Chicago. P. 361–366.
15. Millbank P. Direct smelting goes to market // Metal Bulletin Monthly (UK). – 1999. – P. 21-23.
16. Burke P.D., Gull S. Hismelt – the alternative ironmaking technology // Smelting reduction for ironmaking. Proceedings of the National Conference. – Bhubaneswar, 2002. – P. 61-71.
17. Процесс Ромелт. / Под ред. В.А. Роменца. – М.: МИСиС, Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 400 с.
18. Tecno red ironmaking process. The present and the future / J. H. Noldin, M. Contrucci, I.J. Cox, K. Meijer // AISTech 2006, Iron and Steel Technology Conference. – Cleveland. – 2006. – P. 287-295.
19. Tecno red ironmaking process - technology overview / J.H Noldin, J.C. D'Abreu, H.M. Kohler et al. // 3rd International steel conference on new developments in metallurgical process technologies. – Dusseldorf, 2007. – P. 1003-1010.
20. Fogarty J., Hamilton K., Goldin J. AusIron – a new direct reduction technology for pig iron production // Skillings Mining Review. – 1998. – V. 87, № 21. – P. 4-8.

21. Sherrington D., McClelland R., Campbell G. The AusIron technology // Smelting reduction for ironmaking. Proceedings of the National Conference. – Bhubaneswar, 2002. – P. 1-11.
22. Outotec direct reduction and smelting reduction [Электронный ресурс] // Outotec.com: сайт компании Outotec. – 2015. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: [http://www.outotec.com/globalassets/products/direct-reduction/ote\\_outotec\\_direct\\_reduction\\_technologies\\_eng\\_web.pdf](http://www.outotec.com/globalassets/products/direct-reduction/ote_outotec_direct_reduction_technologies_eng_web.pdf)
23. Outotec Circofer coal-based reduction [Электронный ресурс] // Outotec.com: сайт компании Outotec. URL: <http://www.outotec.com/products/direct-and-smelting-reduction/circofer-coal-based-reduction/>
24. Ulrich K. H. The AISI Direct-Ironmaking Process // Use of Coal for Hot Metal Production. – 1993.
25. Meissner D. C., Cusack B. L. Development of direct smelting process for ironmaking // Ind. Heat. – 1994. – V. 61, № 6. – P. 41-45.
26. Meijer H.K. The engineering of a cyclone converter furnace (CCF) plant // Fuel and Energy Abstracts. – 1998. – V. 1, № 39. – P. 52.
27. Meijer H.K. The Cyclone converter furnace // ECSC Workshop: Developments in Alternative Ironmaking Processes: Developments in Alternative Ironmaking and High Blast Furnace Injection, Maiziere-les-Metz. – 1993. – V. 20, № 21.
28. Developments in alternative ironmaking // Meijer K. et al. / Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2013. – V. 66, № 5-6. – P. 475-481.
29. Meijer K., Guenther C., Dry R. J. Hisarna pilot plant project // Proc. 1st Int. Conf. on Energy efficiency and CO<sub>2</sub> reduction in the steel industry / METEC InSteelCon 2011. – Dusseldorf, – 2011. – P. 1-5.
30. Hisarna experimental campaigns B and C (HISARNA B and C): final report / K. Meijer et. al. // Publications Office of the European Union. – Luxembourg. – 2015. – 32 p.

31. i-Meltor [Электронный ресурс] // Paulwurth.com: сайт компании Paulwurth. URL: <http://www.paulwurth.com/Our-Activities/Recycling-technologies/i-Meltor>
32. Primus [Электронный ресурс] // Paulwurth.com: сайт компании Paulwurth. URL: <http://www.paulwurth.com/Our-Activities/Recycling-technologies/Primus>
33. АПМ «МАГМА» [Электронный ресурс] // сайт компании «Технология металлов». URL: <http://www.metalstech.ru/pages/technologies>
34. Завод по производству чугуна по технологии «РОМЕЛТ» [Электронный ресурс] // сайт компании АО «ВО «Тяжпромэкспорт». URL: [http://tyazh.ru/projects/metallurgicheskij\\_kompleks/](http://tyazh.ru/projects/metallurgicheskij_kompleks/)
35. Научно-образовательный центр «Инновационные металлургические технологии» [Электронный ресурс] // сайт НИТУ «МИСиС». URL: <http://misis.ru/university/struktura-universiteta/centre/52/>
36. Пат. 2109817 РФ. Способ получения чугуна и ферросплавов / В.А. Григорян, А.В. Павлов, Е.Ф. Вегман, А.Е. Семин, В.А. Щербаков // Оpubл. 27.04.1998.
37. Low-silicon ferrosilicon production from iron ore materials in an Oxygen reactor / A.V. Pavlov, K.L. Kossyrev, A.E. Semin et. al. // Proceedings: Tenth International Ferroalloys Congress. –Cape Town, 2004. – P. 122-129.
38. Кондаков В.В., Рыжонков Д.И., Голенко Д.М. Исследование кинетики восстановления закиси железа твердым углеродом при температурах выше 1400°С // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1960. – № 4. – С. 23-28.
39. Кондаков В.В., Рыжонков Д.И. Влияние основности на скорость восстановления железа из шлаковых расплавов твердым углеродом // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1963. – №1. – С. 17-21.
40. Рыжонков Д.И., Падерин С.Н. Скорость восстановления закиси железа из шлаковых расплавов твердым углеродом // Научные труды Московского института стали и сплавов. – 1983. – № 149. – С. 4-7.

41. Бороненков В.Н., Есин О.А., Лямкин С.А. Кинетика восстановления металлов из жидких шлаков твёрдым углеродом // Изв. АН СССР. Металлы. – 1972. – № 1. – С. 23-30.
42. Шаврин С.В., Захаров И.Н. Кинетика восстановления окислов железа углеродом в расплаве // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 1964. – № 5. – С. 7-11.
43. Шаврин С.В., Захаров И.Н., Куликов Г.С. К вопросу восстановления оксидного железистого расплава углеродом // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. – 1964. – № 1. – С. 26-31.
44. Tarby S.K., Philbrook W.O. The rate and mechanism of the reduction of FeO and MnO from silicate and aluminate slags by carbon-saturated // TSM-AIME. – 1967. – V. 239. – P. 1005-1017.
45. Fay F. Rates and mechanisms of FeO reduction from slag // Metallurgical Transactions. – 1970. – V. 1. – P. 2537-2541.
46. Sugata M., Sugiyama T., Kondo S. Reduction of FeO contained in molten slags with solid C // Transactions ISIJ. – 1974. – V. 14, № 2. – P. 88-95.
47. Плышевский А.А., Белогуров В.Я., Михайлец В.Н. Кинетика восстановления окислов железа и кремния из шлаков углеродом // Изв. ВУЗов. Чёрная металлургия. – 1982. – № 8. – С. 3-7.
48. Lee J., Min D., Kim S. Reaction mechanism on the smelting reduction of iron ore by solid carbon // Metall. and Mater. Trans. B. – 1997. – V. 28B, № 12. – P. 1019-1028.
49. Min D.J., Han J.W., Chung W.S. A study of the reduction rate of FeO in slag by solid carbon // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1999. – V. 30, № 2. – P. 215–221.
50. Paramguru R.K., Galgali R.K., Ray H.S. Influence of slag and foam characteristics on reduction of FeO-containing slags by solid carbon // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1997. – V. 28, № 5. – P. 805-810.
51. Sarma B., Cramb A.W., Fruehan R.J. Reduction of FeO in smelting slags by solid carbon: experimental results // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1996. – V. 27, № 5. – P. 717-730.

52. Seo K., Fruehan R.J. Reduction of FeO in slag with coal char // ISIJ international. – 2000. – V. 40, № 1. – P. 7-15.
53. О механизме жидкофазного восстановления железа твердым углеродом / А.В. Баласанов, Ю.С. Колесников, В.Е. Лехерзак, А.Б. Усачев // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2005. – № 7. – С. 10-13.
54. Кинетика жидкофазного восстановления железа дисперсным твердым углеродом / В.Е. Лехерзак, А.Б. Усачев, А.В. Баласанов, Ю.С. Колесников // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2006. – № 7. – С. 5-9.
55. Особенности восстановления железа каменноугольными и углеграфитовыми материалами из маложелезистого шлака / А.К. Зайцев, Н.В. Криволапов, В.С. Валавин, С.В. Вандарьев // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2002. – № 3. – С. 6-15.
56. Smelting reduction reactions by solid carbon using induction furnace: foaming behaviour and kinetics of FeO reduction in CaO–SiO<sub>2</sub>–FeO slag / B. Bhoi, A.K. Jouhari, H.S. Ray, V.N Misra // Ironmaking & Steelmaking. – 2006. – V. 33, № 3. – P. 245-252.
57. Teasdale S. L., Hayes P. C. Observations of the reduction of FeO from slag by graphite, coke and coal char // ISIJ international. – 2005. – V. 45, № 5. – P. 634-641.
58. Teasdale S.L., Hayes P.C. Kinetics of reduction of FeO from slag by graphite and coal chars // ISIJ international. – 2005. – V. 45, № 5. – P. 642-650.
59. Sun H., Sahajwalla V., Saha C. Research report 75, coke reactivity with FeO in slag // The University of New South Wales. – May 2007.
60. Dancy T. E. The kinetics of the reduction of iron oxide above 1400-degrees-C // Journal of the Iron and Steel Institute. – 1951. – V. 169, № 1. – P. 17-24.
61. Mac Rae D. Kinetics and mechanism of the reduction of solid iron oxides in iron-carbon melts from 1200 to 1500° C // J. Metals. – 1965. – December. – №17. – P. 1391-1395.
62. Lloyd G., Young D., Baker L. Reaction of iron oxide with Fe-C melts // Ironmaking and Steelmaking. – 1975. – V. 2. – P. 49-55.

63. Sato A. et al. Effect of the Kind of Iron Oxide in Reduced Iron Pellets on the Melting Rate into Iron Melt // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. – 1981. – V. 21, № 1. – P. 66-70.
64. Sommerville I.D., Grieveson P., Taylor J. Kinetics of Reduction of Iron Oxide in Slag by Carbon in Iron. I- Effect of Oxide Concentration // Ironmaking and Steelmaking. – 1980. – V. 7, № 1. – P. 25-36.
65. Upadhy K., Sommerville I. D., Grieveson P. Kinetics of Reduction of Iron Oxide in Slag by Carbon in Iron. II- Effect of Carbon Content of Iron & Silica Content of Slag // Ironmaking Steelmaking. – 1980. – V. 7, № 1. – P. 33-36.
66. Min D.J., Fruehan R.J. Rate of reduction of FeO in slag by Fe-C drops // Metallurgical Transactions B. – 1992. – V. 23, № 1. – P. 29-37.
67. Gaye H., Riboud P.V. Oxidation kinetics of iron alloy drops in oxidizing slags // Metallurgical transactions B. – 1977. – V. 8, № 2. – P. 409-415.
68. Basu P. Some kinetic aspects of reduction of FeO in molten slags by solute carbon // ISIJ international. – 1997. – V. 37. – № 8. – C. 756-761.
69. Переворочаев Н. М., Ионов А. В. О влиянии состава окислительного шлака на обезуглероживание капель металла // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1991. – №7. – С. 17-20.
70. Belton G.R. On the rate limiting step in the decarburization of iron droplets in an oxidizing slag // Metallurgical Trans. B. – 1979. – V.10B, № 3. – P. 118–120.
71. Murthy G.G.K., Sawada Y., Elliott J.F. Reduction of FeO dissolved in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags by Fe-C droplets // Ironmaking and Steelmaking. – 1993. – V. 20, № 3. – P. 179.
72. Murthy G.G.K., Hasham A., Pal U.B. Reduction rates of FeO in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-X slags by Fe-C droplets // Ironmaking and Steelmaking. – 1993. – V.20, № 3. – P. 191.
73. Philbrook W.O., Kirkbride L.D. Rate of FeO Reduction from a CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag by Carbon-Saturated Iron // J. of Metals. – 1956. – V. 8, № 3. – P. 351 - 356.



74. Paramguru R.K., Ray H.S., Basu P. Kinetics of reduction of FeO in CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slags. Part 1: Reduction by solute carbon // Ironmaking and Steelmaking. – 1996. – V. 23, № 4. – P. 328-334.
75. Paramguru R.K., Ray H.S., Basu P. CaO-SiO-FeO slags Part 2 Reduction by solid carbon // Ironmaking and Steelmaking. – 1996. – V. 23, № 5. – P. 411-415.
76. Reducing Rates of Molten Iron Oxide by Solid Carbon or Carbon in Molten / A. Sato, G Aragane, K. Kamihira, S. Yoshimatsu // Trans. Iron and Steel Inst. Jap. – 1987. – V. 27, № 10. – P. 789-796
77. Tsukihashi F., Amatatsu M., Soma T. Reduction of molten iron ore with carbon // Tetsu-to-Hagané. – 1982. – V. 68, №. 14. – P. 1880-1888.
78. Криволапов Н.В. Исследование физико-химических процессов при жидкофазном восстановлении железа : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 / Криволапов Николай Викторович. – М., 2002. – 157 с.
79. Bhoi B., Ray H.S., Sahajwalla V. Application of sessile drop technique (SDT) for study of reduction of FeO in slags: reduction by solid carbon as well as solute carbon // Ironmaking & Steelmaking. – 2008. – V. 35, № 7. – P. 514-523.
80. Fuwa T. Reduction of Liquid Iron Oxide // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1988. – V. 29, № 5. – P. 353-364.
81. Reduction of FeO in smelting slags by solid carbon: Re-examination of the influence of the gas-carbon reaction / S.R. Story, B. Sarma, R.J. Fruehan et. al. // Metallurgical and Materials Trans. B. – 1998. – V. 29B, № 4. – P. 929-932.
82. Story S.R., Fruehan R.J. Kinetics of Oxidation of Carbonaceous Materials by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O between 1300 C and 1500 C // Metallurgical and Materials Trans. B. – 2000. – V. 31B, № 1. – P. 43-54.
83. Освоение производства чугуна на опытно-промышленной установке жидкофазного восстановления железа Ромелт / А.В. Баласанов, В.Г. Вереин, А.А. Тупиков, А.Б. Усачев // Metallurg. – 2010. – № 4. – С. 41-44.
84. Производство штейна из низкосернистого медного концентрата с использованием угля / А.В. Баласанов, В.Г. Вереин, А.А. Тупиков, А.Б. Усачев // Metallurg. – 2010. – № 8. – С. 74-76.

85. Освоение процесса жидкофазного восстановления (ПЖВ) железа на НЛМК / В.А. Роменец, А.Б. Усачев, В.С. Валавин и др. // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции «Непрерывные процессы «руда-лом-металлопрокат». – Свердловск, 1989. – С. 12-13.

86. Свойства шлаков при переработке шламов процессом жидкофазного восстановления / С.К. Вильданов, С.В. Вандарьев, В.С. Валавин и др. // там же. – С. 52-53.

87. Усачев А.Б., Боровик В.Е., Гребенников В.Р. О поведении серы в процессе жидкофазного восстановления: железа // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1987. – №11. – С.138-139.

88. Боровик В.Е., Усачев А.Б., Гребенников В.Р. Удаление серы в газовую фазу в процессе жидкофазного восстановления железа // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1988. – №9. – С. 147-148.

89. Распределение серы между фазами при плавке в печи ПЖВ / А.Б. Усачев, А.В. Баласанов, В.Р. Гребенников и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1991. – №3. – С. 15-19.

90. Гугля В.Г., Подолин С.А., Усачев А.Б. Поведение серы в процессе восстановления оксидов железа в шлаковом расплаве // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2002. – №9. – С.3-10.

91. Усачев А.Б. Физико-химические закономерности восстановления железа в процессе РОМЕЛТ // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1998. – № 8. – С. 3-6.

92. Управление процессом жидкофазного восстановления РОМЕЛТ / А.Б. Усачев, В.А. Роменец, А.В. Баласанов и др. // Черные металлы. – 2000. – № 8. – С. 10-14.

93. Расчет материального и теплового балансов процесса жидкофазного восстановления РОМЕЛТ / В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев, С.В. Вандарьев и др. // Сталь. – 1996. – №7. – С. 59-63.

94. Тепломассообмен в зоне дожигания печи РОМЕЛТ (Роль динамического гарнисажа) / Усачев А.Б., Георгиевский С.А., Баласанов А.В., Чургель В.О. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1998. – № 5. – С. 14-20.

95. Механизм жидкофазного восстановления процесса Ромелт / А.К. Зайцев, В.А. Роменец, В.С. Валавин и др. // Тез. докл. 2-ого Международного симпозиума «Проблемы комплексного использования руд». – Санкт-Петербург, 1996. – С. 111.

96. Морфология шлака и формирование капель первичного чугуна при жидкофазном восстановлении железа в процессе «РОМЕЛТ» / В.А. Роменец, В.С. Валавин, А.К. Зайцев и др. // Сталь. – 1997. – № 9. – С.72-76.

97. Поведение угля и особенности жидкофазного восстановления железа в процессе РОМЕЛТ / А.К. Зайцев, В.А. Роменец, В.С. Валавин и др. // Сталь. – 1997. – №12. – С.56 -62.

98. Начальные стадии восстановления железа из шлака в процессе РОМЕЛТ / А.К. Зайцев, Н.В. Криволапов, В.С. Валавин и др. // Сталь. – 2000. – № 6. – С. 75-81.

99. Морфология, структура и свойства вспененного шлака печи РОМЕЛТ / А.К. Зайцев, Н.В. Криволапов, В.С. Валавин и др. // Сталь. – 2001. – №11. – С. 71-76.

100. Исследование системы шлак-уголь-металл в печи РОМЕЛТ / А.Б. Усачев, А.В. Баласанов, В.Е. Лехерзак и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1997. – № 11. – С. 6-9.

101. Лехерзак В.Е. Изучение поведения угля в процессе жидкофазного восстановления железа Ромелт : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 / Лехерзак Владислав Ефимович. – М., 2000. – 169 с.

102. Усачев А.Б. Разработка теоретических и технологических основ производства чугуна процессом жидкофазного восстановления железа РОМЕЛТ : автореферат дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.02 / Усачев Александр Борисович. –М., 2003. – 47 с.

103. Larson H., Chipman J. Oxygen activity in iron oxide slags // JOM. – 1953. – V. 5, № 9. – P. 1089-1096.
104. Kurka P., Kupčák J., Leško J. Influence of the basicity on the redox equilibrium in the CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system // Chemical Papers. – 1989. – V. 43, № 5. – P. 633-641.
105. Larson H. R., Chipman J. Activities of Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CaO in Simple Slags // JOM. – 1954. – V. 6, № 6. – P. 759-762.
106. Иориш В.С., Белов Г.В., Юнгман В.С. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows и его использование в прикладных термодинамических расчетах. – М.: Препринт № 8-415. Объединенный институт высоких температур РАН. 1998. 56 с.
107. Binary Alloy Phase Diagrams / Massalski T. B. et al. ASM International, Materials Park, 1990. – 3503 p.
108. Реми Г. Курс неорганической химии, Т.2. М.: Мир, 1974. – 775 с.
109. Диссоциация гематита при растворении в шлаке / А.К. Зайцев, С.А. Макеев, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев // Известия вузов. Черная металлургия. – 2013. – №7. – С. 57-61.
110. Chipman J. Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1972. – V. 3, № 1. – P. 55-64.
111. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
112. ТУ 6-17-1028844-008-89 каменноугольный активный уголь марки КАД.
113. ГОСТ 6217-74 березовый активный уголь марки БАУ-А.
114. The peculiarities of iron oxide reduction by Romelt technology / S. Makeev, V. Romenets, Yu. Pokhvisnev et. al. // Proceedings of 45th International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC-2013. – Bor, 2013. P. 116-119.
115. Зайцев А.К., Макеев С.А. // Термодинамическое моделирование жидкофазного восстановления железа из шлака». Известия вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 3. – С. 64-69.

116. Особенности жидкофазного восстановления оксидов двух- и трехвалентного железа из шлака углеродом / С.А. Макеев, А.К. Зайцев, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев // *Металлург.* – 2015. – № 2. – С.41-47.
117. Отощено-спекающиеся угли [Электронный ресурс] // URL: <http://www.defro.pro/ugol/otoshhenno-spekaushhiesya-ugli.html>
118. ГОСТ 9414-93 Угли бурые, каменные и антрациты. Метод определения петрографического анализа.
119. ГОСТ 25543-88 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.
120. Аглодоменное производство НЛМК традиции, инновации, развитие / С.В. Филатов, И.Ф. Курунов, Д.Н. Тихонов и др. // *Металлург.* – 2014. – № 9. – С. 48-52.
121. Курунов И.Ф. О путях повышения эффективности доменной плавки при вдувании ПУТ и природного газа // *Металлург.* – 2017. – № 9. – С. 25-34.
122. Технические и проектные решения по вдуванию пылеугольного топлива (ПУТ) в шлаковую ванну печи Ромелт / В.С. Валавин, В.А. Роменец, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев и др. // Труды шестой международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология». М., МИСиС, 2012. – С. 77-85.
123. Использование пылеугольного топлива в процессе Ромелт / В.С. Валавин, М.Н. Шаталов, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев // Вестник Московского Государственного Открытого Университета. Серия: Техника и технология. – 2013. – № 1. – С. 5-10.
124. Пат.2618297 РФ. Способ производства чугуна процессом жидкофазного восстановления Ромелт / В.А. Роменец, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев и др. // – Бюл. – 2017. № 13. Оpubл. 03.05.2017.
125. Пат.2618030 РФ. Способ управления процессом жидкофазного восстановления Ромелт для переработки железосодержащих материалов высокой степени окисленности / В.А. Роменец, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев и др. // Бюл. – 2017. – № 13. Оpubл. 02.05.2017.

126. Пат.2637840 РФ. Способ производства чугуна дуплекс-процессом Ромелт (варианты) / В.А. Роменец, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев, С.А. Макеев и др. // Бюл. – 2017. – № 34. Оpubл. 07.12.2017.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

**Эскизный чертеж экспериментальной установки и  
устройства по перемешиванию шлако-угольного расплава**

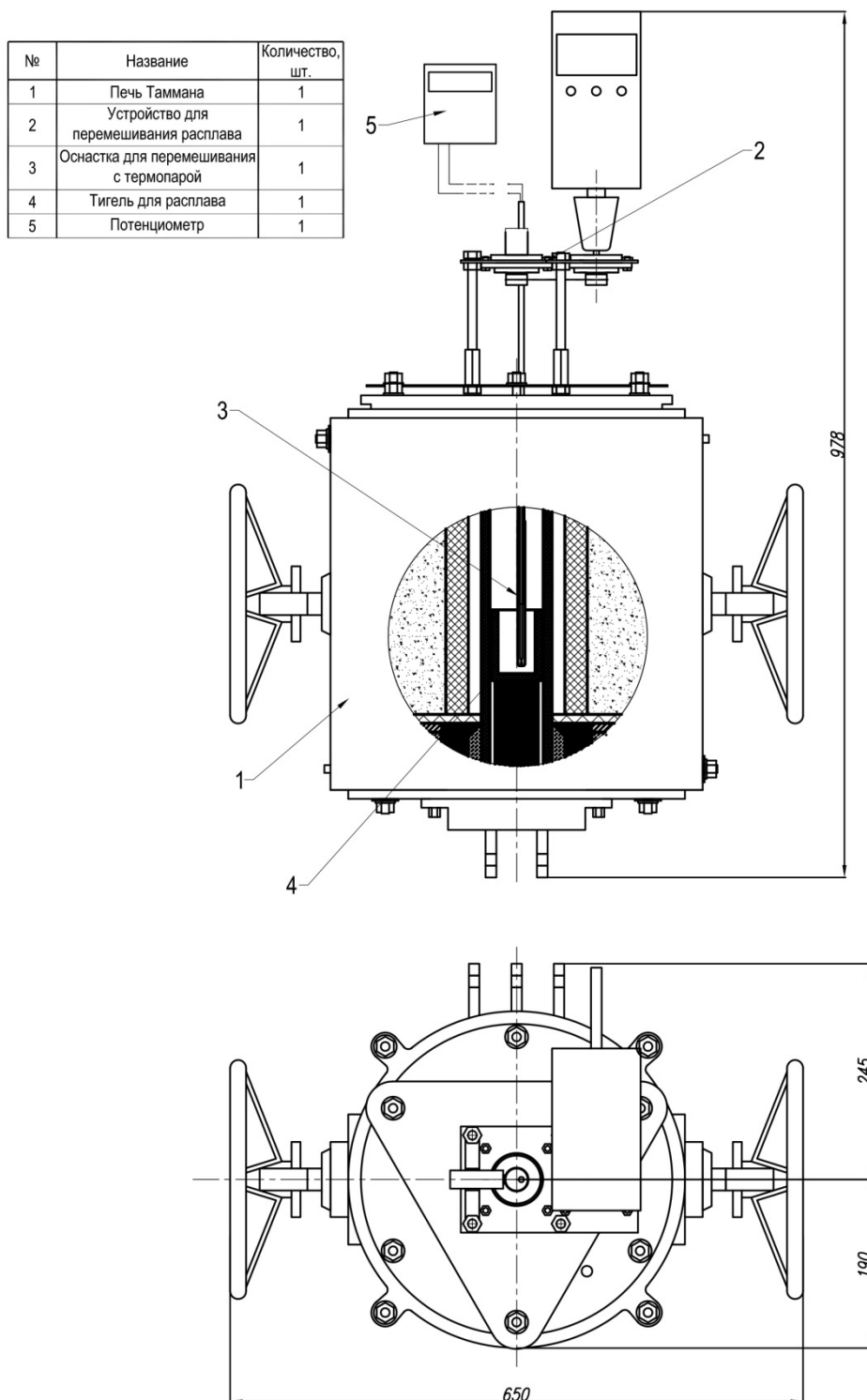
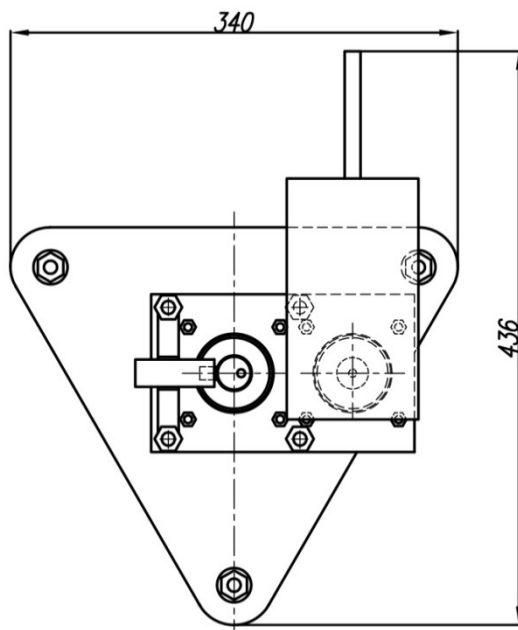
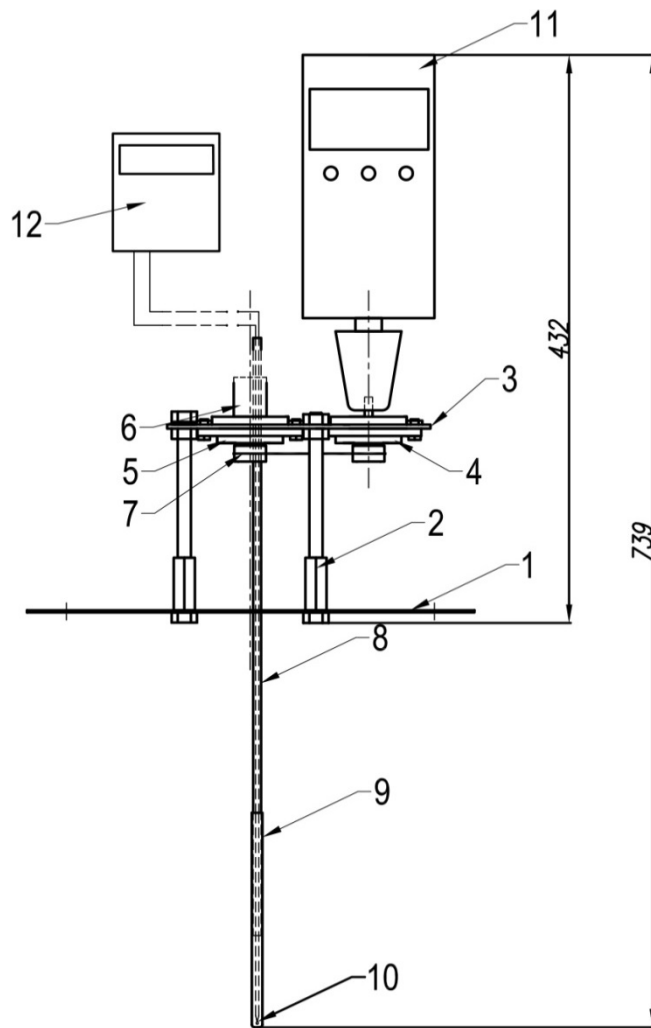


Рисунок А1 - Эскизный чертеж экспериментальной установки



№	Название	Количество, шт.
1	Платформа треугольная	1
2	Шпилька-опора	4
3	Платформа редуктора	1
4	Деталь редуктора 1	1
5	Деталь редуктора 2	1
6	Втулка	1
7	Ременная передача	1
8	Корундовая трубка	1
9	Корундовый колпачок	1
10	Термопара	1
11	Верхнеприводная мешалка	1
12	Потенциометр	1

Рисунок А2 - Эскизный чертеж устройства по перемешиванию  
шлако-угольного расплава



**Таблицы данных проведенных экспериментов  
с активными углями БАУ-А и КАД**

Таблица Б1 - Результаты серии опытов с углем КАД

Тип исходного шлака	Исходное содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$ , масс. %	Время выдержки, мин	Распределение железа по данным анализа, масс. %			$\text{Fe}^{3+}$	$\eta$	$\mu$
			$\text{Fe}_{\text{общ}}$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$			
$\text{Fe}^{3+}(1)$	5,16	10	4,82	3,56	2,93	2,05	0,43	0,07
$\text{Fe}^{3+}(1)$	5,16	15	4,67	-	-	-	-	0,09
$\text{Fe}^{3+}(1)$	5,16	20	3,97	-	-	-	-	0,23
$\text{Fe}^{3+}(3)$	5,21	20	3,74	4,09	0,80	0,56	0,15	0,28
$\text{Fe}^{3+}(1)$	5,16	23	3,52	4,14	0,43	0,30	0,09	0,32
$\text{Fe}^{3+}(1)$	5,16	23	3,22	-	-	-	-	0,38
$\text{Fe}^{3+}(1)$	5,16	30	2,42	2,89	0,24	0,17	0,07	0,53
$\text{Fe}^{3+}(1)$	5,16	40	1,85	2,24	0,16	0,11	0,06	0,64
$\text{Fe}^{2+}(1)$	4,76	10	4,33	4,95	0,68	0,48	0,11	0,09
$\text{Fe}^{2+}(2)$	5,11	10	4,71	-	-	-	-	0,08
$\text{Fe}^{2+}(1)$	4,76	15	3,62	4,19	0,51	0,36	0,10	0,24
$\text{Fe}^{2+}(1)$	4,76	15	3,50	-	-	-	-	0,26
$\text{Fe}^{2+}(1)$	4,76	20	2,17	2,65	0,16	0,11	0,05	0,54
$\text{Fe}^{2+}(2)$	5,11	20	2,52	-	-	-	-	0,51
$\text{Fe}^{2+}(1)$	4,76	30	1,55	1,93	0,07	0,05	0,03	0,67
$\text{Fe}^{2+}(2)$	5,11	30	1,62	-	-	$\approx 0$	$\approx 0$	0,68
$\text{Fe}^{2+}(2)$	5,11	40	1,21	-	-	$\approx 0$	$\approx 0$	0,76

Таблица Б2 - Результаты серии опытов с углем БАУ-А

Тип исходного шлака	Исходное содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$ , масс. %	Время выдержки, мин	Распределение железа по данным анализа, масс. %			$\text{Fe}^{3+}$	$\eta$	$\mu$
			$\text{Fe}_{\text{общ}}$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$			
$\text{Fe}^{2+}(1)$	4,76	3	4,64	4,02	2,17	1,51	0,33	0,03
$\text{Fe}^{2+}(2)$	5,11	5	3,52	4,12	0,46	0,32	0,09	0,31
$\text{Fe}^{2+}(1)$	4,76	5	3,11	-	-	-	-	0,35
$\text{Fe}^{2+}(2)$	5,11	10	1,71	2,1	0,11	0,08	0,045	0,67
$\text{Fe}^{2+}(1)$	4,76	10	1,62	-	-	-	-	0,66
$\text{Fe}^{2+}(2)$	5,11	15	1,15	1,45	0,03	0,02	0,02	0,77
$\text{Fe}^{2+}(2)$	5,11	30	0,25	0,32	<0,05	$\approx 0$	$\approx 0$	0,95
$\text{Fe}^{2+}(2)$	5,11	35	0,13	0,17	<0,05	$\approx 0$	$\approx 0$	0,98
$\text{Fe}^{3+}(3)$	5,21	5	4,61	3,77	2,40	1,67	0,31	0,12
$\text{Fe}^{3+}(3)$	5,21	10	2,91	3,37	0,42	0,29	0,10	0,44
$\text{Fe}^{3+}(2)$	5,33	13	2,36	2,93	0,11	0,077	0,033	0,56
$\text{Fe}^{3+}(2)$	5,33	13	2,52	-	-	-	-	0,53
$\text{Fe}^{3+}(2)$	5,33	15	2,21	-	-	-	-	0,59
$\text{Fe}^{3+}(3)$	5,21	15	1,87	-	-	-	-	0,64
$\text{Fe}^{3+}(2)$	5,33	20	1,38	-	-	-	-	0,74
$\text{Fe}^{3+}(2)$	5,33	30	0,87	-	-	-	-	0,84
$\text{Fe}^{3+}(2)$	5,33	40	0,34	-	-	-	-	0,94

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**

Таблица В1 – Результаты технического и элементного анализов угля Б

Наименование показателя	Обозначение показателя	Результат испытания
Общая влага рабочего топлива, %	Wtr	20,9
Зольность рабочего топлива, %	Ar	9,6
Зольность сухой пробы, %	Ad	12,1
Выход летучих веществ сухой беззольной пробы, %	Vdaf	48,1
Максимальная влагоемкость, %	Wmax	23,1
Массовая доля нелетучего углерода сухой пробы (расчетная величина), %	Cfd	45,6
Массовая доля общей серы сухой пробы, %	Std	2,51
Массовая доля углерода сухой беззольной пробы, %	Cdaf	67,5
Массовая доля водорода сухой беззольной пробы, %	Hdaf	4,63
Массовая доля азота сухой беззольной пробы, %	Ndaf	1,76
Массовая доля кислорода сухой беззольной пробы (расчетная величина), %	Oddaf	23,2
Температура плавления золы в окислительной среде, °С		
температура деформации	tA	1180
температура образования полусферы	tB	1350
температура растекания	tC.	1370

Таблица В2 - Химический состав золы угля Б

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
31,6	20,3	18,1	12,3	2,8	0,71	0,40	1,94	0,14	10,5

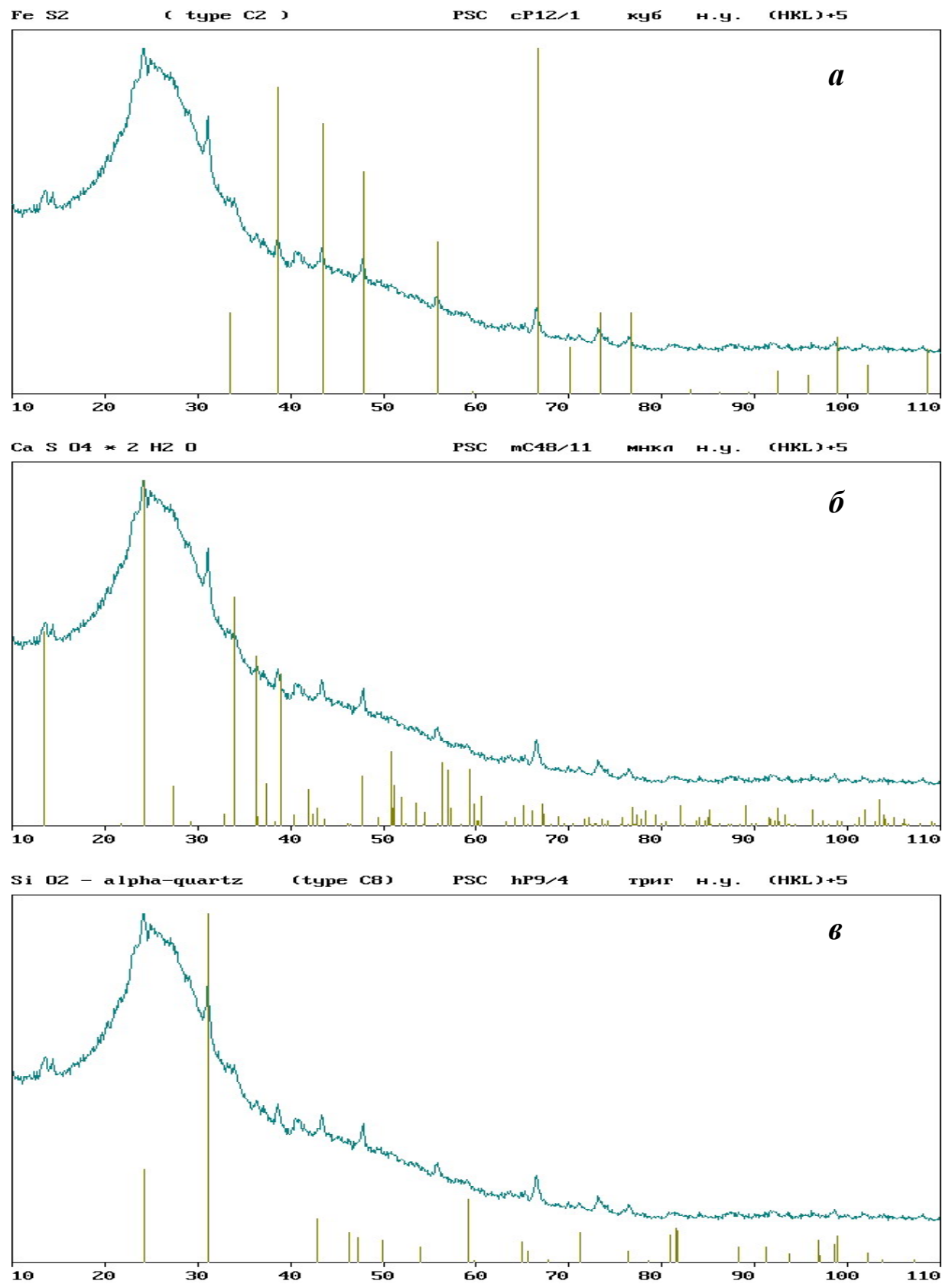
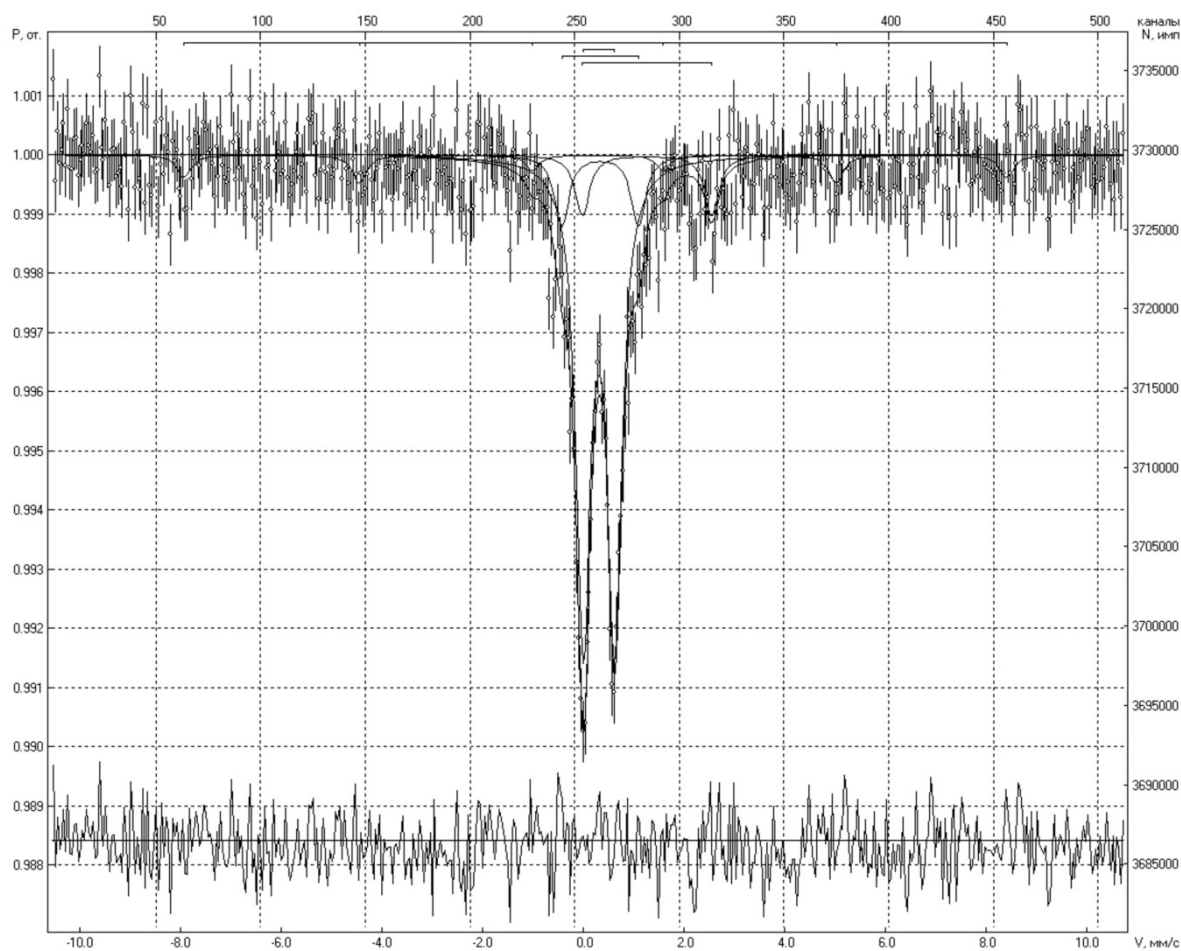


Рисунок В1 - Дифрактограмма исходного угля Б и штрих-диаграммы  
 пирита FeS<sub>2</sub> (*a*), гипса CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (*б*), кварца SiO<sub>2</sub> (*в*)



Калиброван относительно: Fe (КС: альфа-железо)

Абсолютная площадь экспериментального спектра, б/р: 0,138

Абсолютная площадь расчетного спектра, б/р: 0,120

Максимальный эффект экспериментального спектра, %  $0,974 \pm 0,052$

Базис (фон), имп. 3729690 (прямая)

Качество экспериментального спектра = 19 (0,053 – погрешность эффекта)

Длительность набора 17,06 часов

№	Имя	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	Sотн., %	G, мм/с	Фаза, соединение
1 S	Sextet_1	0,2663	-0,0514	507,67	7,70	0,3500	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2 D	Doublet_1	0,3130	0,6241		71,81	0,3430	FeS <sub>2</sub> – пирит
3 D	Doublet_2	0,3353	1,5216		11,17	0,3430	Аморфная фаза
4 D	Doublet_3	1,2695	2,5719		9,31	0,3430	Fe <sup>2+</sup> силиката

Рисунок В2 - ЯГР-спектр исходного угля Б и результаты его обработки

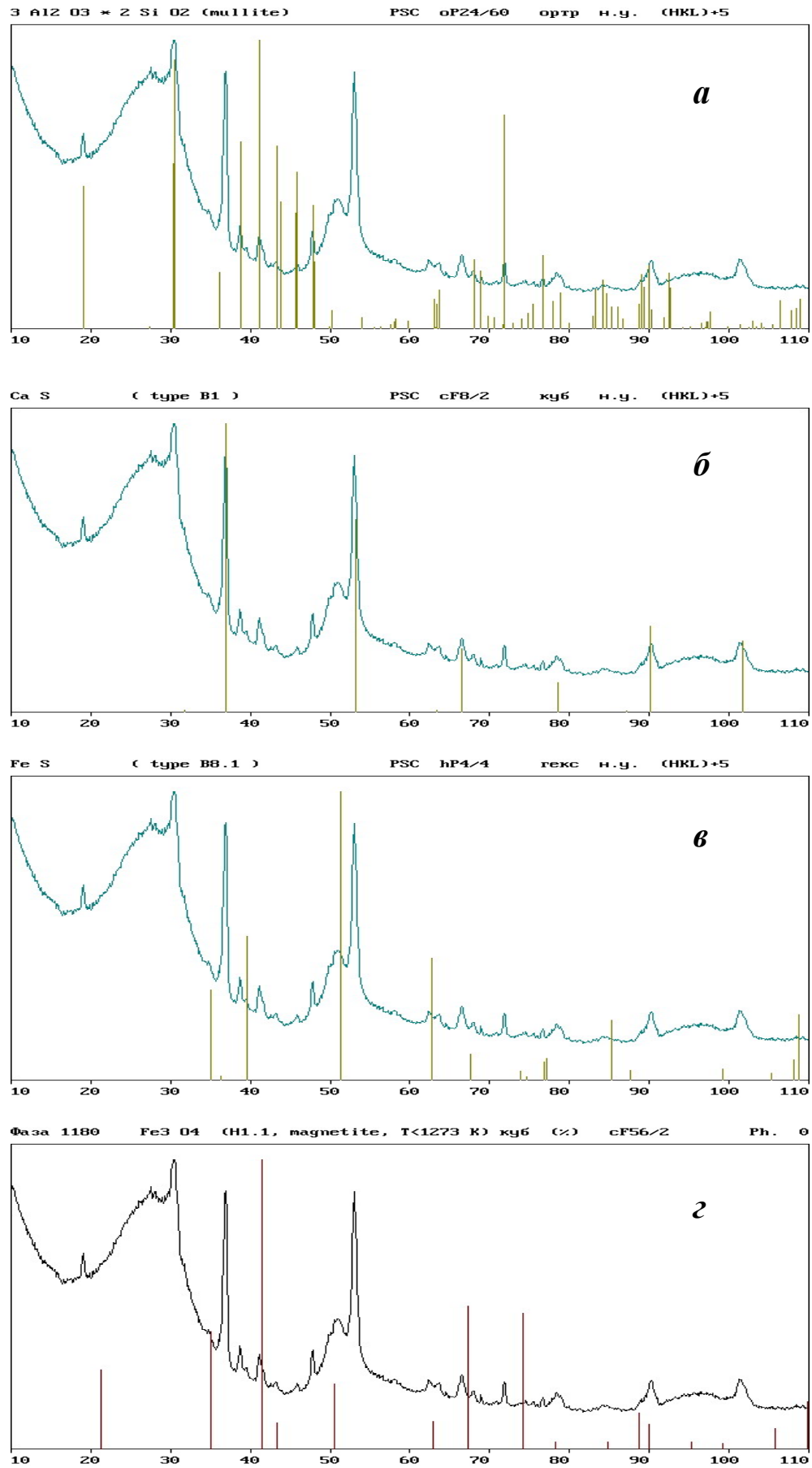
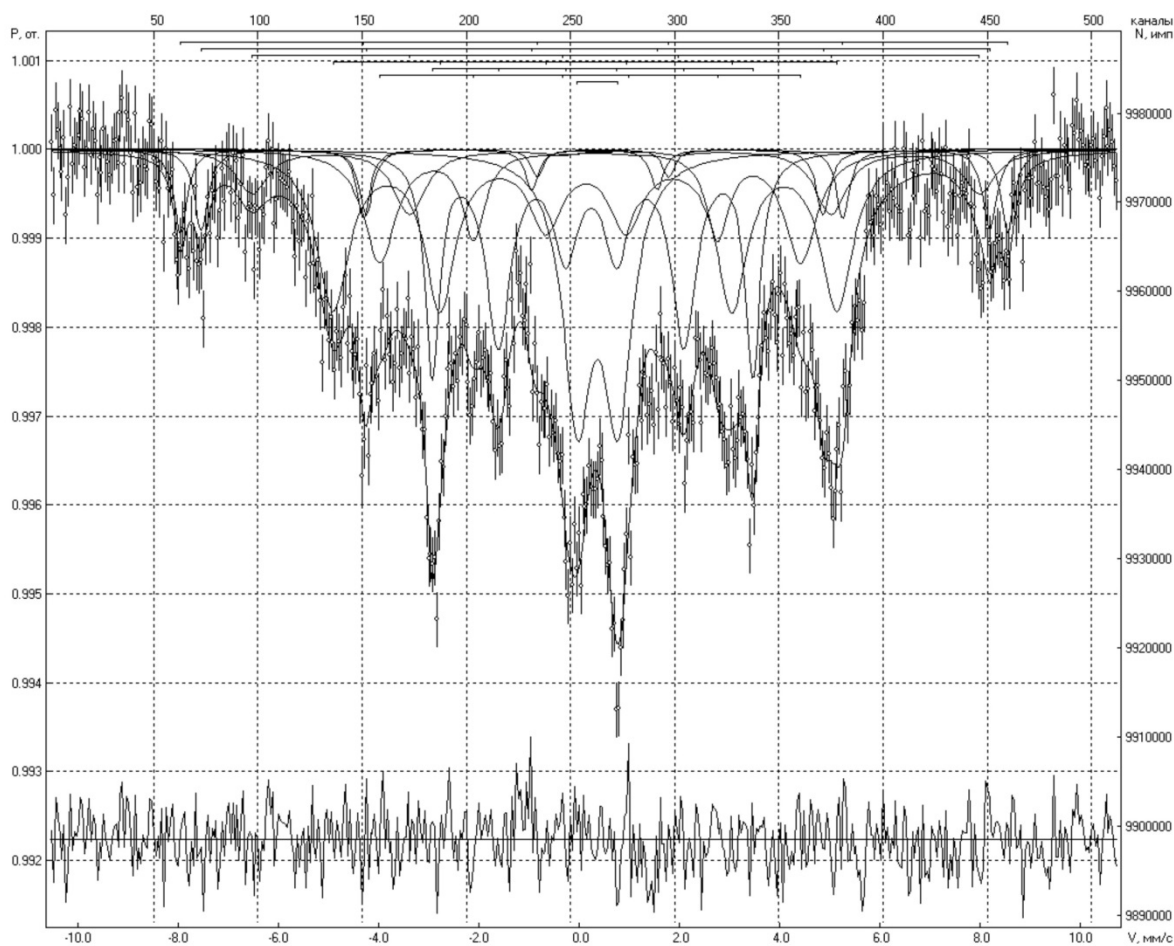


Рисунок В3 - Дифрактограмма КОУ-Б и штрих-диаграммы  
моллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (*a*), CaS (*б*), FeS (*в*), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*г*)



Калиброван относительно: Fe (КС: альфа-железо)

Абсолютная площадь экспериментального спектра, б/р: 0,368

Абсолютная площадь расчетного спектра, б/р: 0,367

Максимальный эффект экспериментального спектра, %  $0,628 \pm 0,032$

Базис (фон), имп. 9975780 (прямая)

Качество экспериментального спектра = 20 (0,050 – погрешность эффекта)

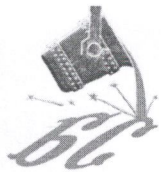
Длительность набора 42,20 часов

№	Имя	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	Sотн., %	G, мм/с	Фаза, соединение	
1 S	Sextet_1	0,3904	−0,1807	512,87	5,44	0,3147	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – гематит	
2 S	Sextet_2	0,3204	0,0198	488,84	5,86	0,3350	Fe <sup>3+</sup> -тет	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
3 S	Sextet_3	0,7779	−0,0904	450,83	7,79	0,7710	(Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup> ) окт	
4 S	Sextet_4	0,1283	−0,0210	312,30	27,68	0,7760	FeS – троилит	
5 S	Sextet_5	0,2554	0,0285	198,62	23,80	0,3525	Дисперсный FeS	
6 S	Sextet_6	0,2780	−0,1076	261,00	12,83	0,7759		
7 D	Doublet_1	0,3707	0,8120		16,60	0,6833	Тонкодисперсные оксиды железа	

Рисунок В4 - ЯГР-спектр КОУ-Б и результаты его обработки



**Официальные обращения о реализации проектов по технологии Ромелт.  
Выполненные работы**



# Открытое акционерное общество “БЕЛСТАЛЬ”

Республика Башкортостан,  
453500, г. Белорецк, ул. Блюхера, 76  
Тел.: (34792) 3-49-72  
Факс: (34792) 3-44-06  
E-mail: [belst@mail.ru](mailto:belst@mail.ru)

Расчетный счет № 40702810900190000452  
Филиал ОАО “УРАЛСИБ” в г. Уфе  
кор. счет 30101810600000000770 БИК 048073770  
ИНН 0256014443 код ОКПО 15310321, ОКВЭД 27.12

Наш № 01Д-73/И Дата 27 марта 2015г.

Ваш № \_\_\_\_\_

Ректору  
Национального Исследовательского  
Технологического Университета «МИСиС»  
*Черниковой А.А.*

О реализации проекта  
по технологии Ромелт.

*Уважаемая Алевтина Анатольевна!*

ОАО «БЕЛСТАЛЬ» ведёт проектирование горно-металлургического комплекса в Белорецком районе Республики Башкортостан.

Проект предусматривает строительство нового предприятия с полным металлургическим циклом на базе строящихся и существующих карьеров по добыче железных руд на Зигазино-Комаровской группе месторождений бурых железняков с балансовыми запасами 66.0 млн.т. и средним содержанием железа 40%, половина из которых представлена плотными кусковыми рудами со средним содержанием железа 45%, половина рыхлыми глинисто-охристыми со средним содержанием железа 35%. ОАО «Белорецкий металлургический комбинат» (относится к МЕЧЕЛ групп) использовала для доменного процесса только обогащённую путём промывки кусковую руду Туканского рудника, а с 2003г. закрыло своё металлургическое производство.

Производственные мощности нового ГМК рассчитаны на добычу 1.5 млн.т руды в год, выплавку стали 510-512.0 тыс.т и производство 485.0 тыс.т в год высокопрочной стальной арматуры и метизов ответственного назначения из специальных марок стали.

В процессе подготовки проекта, мы столкнулись с проблемой подготовки наших руд для использования в металлургических процессах для получения металла. На протяжении более 40 последних лет различными научно-исследовательскими институтами страны проводились исследования по поиску экономичного способа подготовки наших руд к металлургическому переделу.

Изучив различные способы и предложения специалистов различных научных организаций, мы пришли к решению включить в состав нашего проекта разработанный специалистами Вашего института процесс получения металла из неподготовленного железосодержащего материала (процесс Ромелт) и предлагаем Вам участие в нашем проекте с целью получения от Вас разработанной технологии использования наших бурых железняков для получения жидкого чугуна в печи Ромелт, технического задания на проектирование, определения основных технико-экономических показателей, подбора основного технологического оборудования, научного сопровождения выполнения проекта, строительства объекта, пуска и освоения этого производства.

Дополнительно сообщая, что наш проект включен в Федеральную целевую программу по модернизации моногородов и реализуется при участии бюджетных субсидий федерального и регионального бюджетов. Он включён в реестр приоритетных проектов Республики Башкортостан.

Прошу Вас, уважаемая Алевтина Анатольевна, рассмотреть наше предложение и принять решение об участии научных специалистов института в реализации технологии процесса Ромелт в проекте Горно-металлургического комплекса ОАО «БЕЛСТАЛЬ».

С уважением,  
генеральный директор



Р.И.Бигнов

Никитин В.Д.  
8 906 106 42 48



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»  
(НИТУ «МИСиС»)

119049, Москва, Ленинский проспект, 4

Тел. 955-00-32; Факс: 236-21-05

<http://www.misis.ru>

E-mail: [kancela@misis.ru](mailto:kancela@misis.ru)

ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749

ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

14.04.2015 № 1386-04-078

На № \_\_\_\_\_

Генеральному директору

ОАО «БЕЛСТАЛЬ»

Бигнову Р.И.

Кас.: о реализации проекта по технологии Ромелт

Уважаемый Рамиль Имамагзамович!

Направляем Вам технологическую концепцию реализации проекта по переработке железных руд ОАО «БЕЛСТАЛЬ» процессом Ромелт.

С уважением,

Проректор по науке и инновациям



М.Р.Филонов

Исп. В.С. Валавин  
Тел./Факс: (495)-9550019  
E-mail: [valavin@misis.ru](mailto:valavin@misis.ru)



## **Protocol**

It is on Wednesday, April 05, 2017

This Protocol shall be issued between: -

National University of Science and Technology (NUST) "MISiS",  
VO "Tyazhpromexport",  
JSE "Lengipromez" and

Tabbin Institute for Metallurgical Studies (TIMS) and  
Egyptian Iron and Steel Co. (HadiSolb).

### **Preface**

Based on the desire of the Egyptian Iron and Steel Company to modify the blast furnace No. 1 to operate according to Romelt process technology to overcome the lack of coke supply and to benefit from the iron-containing waste resulting from the production processes inside the company, a protocol was signed between TIMS and HadiSolb to start contact with Romelt Center – MISiS to conduct technical and economic study of the required modification process.

Accordingly, Tabbin Institute for Metallurgical Studies invited the experts of Romelt Center to visit the Institute and the company from 27 March to 6 April 2017 to discuss the possibility of the required modification and to identify the available facilities at the company and to collect the data necessary to complete this project.

As a result of the visit to the site of the blast furnace, intended to be modified, and the discussions between the Russian side represented by MISiS, Tyazhpromexport and Lengepromez and the Egyptian side represented by TIMS and the HadiSolb, the aforementioned parties agreed on the following:

### **Article (1)**

The preceding preamble is an integral part of this Protocol

### **Article (2)**

HadiSolb expresses interest in the introduction of Romelt technology for the processing of iron ores from the Bahariya deposit and the iron-containing waste of production processes.

### **Article (3)**

The Egyptian side provided the Russian side by the data of chemical composition and quantities of iron-containing materials.



**Article (4)**

NUST "MISiS" will perform the technical calculations of the processing of iron-containing materials by the Romelt process, based on a production capacity of the complex of 250,000 tons of pig iron per year. The calculations are carried out to process 35,000 tons of current iron-containing waste and a mixture of El-Harra and Nasser 1 iron ores in a ratio of 1: 1. There will be two calculations for two types of coals.

The deadline to complete this study is May 15, 2017.

**Article (5)**

VO "Tyazhpromexport" will prepare, with the participation of NUST "MISiS" and JSE "Lengipromex", a technical plan about the components of the Romelt complex and their pre-deployment at the HadiSolb area. Two variants of the project placement are to be considered; on the area around Blast Furnace No.1 and on other new site.

The due date for completing this study is June 30, 2017.

**Article (6)**

Two copies of the report on the results of the technical study shall be sent to Tabbin Institute for Metallurgical Studies and the Egyptian Iron and Steel Company to make the appropriate decision.

This Protocol shall be issued in duplicate, with each Party having a copy to act under.

**Russian Side**

NUST "MISIS"  
Remelt Center Director  
Prof. V. Valavin

Prof. Yu. Pokhvisnev

AO "Tyazhpromexport"  
V. Zavgorodnii

OA "Lengipromex"  
A. Veselov

**Egyptian Side**

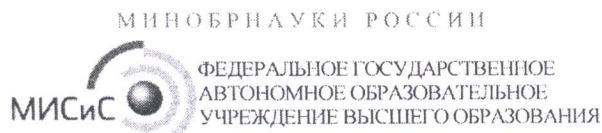
TIMS Rector  
Prof. Alaa Zohair

HadiSolb Chairman  
Eng/ Mohamed Saad Negida

05.04.2017

Negada

05.04.17



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»  
(НИТУ «МИСиС»)

Ленинский проспект, 4, Москва, 119991  
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05  
<http://www.misis.ru>  
E-mail: [kancela@misis.ru](mailto:kancela@misis.ru)  
ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749  
ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

22.05.2017 № 3125-04-017

На № \_\_\_\_\_

Об использовании технологии Ромелт на  
египетском комбинате HadiSolb

Заместителю Генерального  
директора

АО «ВО «Тяжпромэкспорт»

М.А. Резниченко

Уважаемый Михаил Анатольевич,

В соответствии с протоколом переговоров от 05.04.2017 между НИТУ «МИСиС», АО «ВО «Тяжпромэкспорт», ОАО «Ленгипромез» и Таббинским металлургическим институтом (TIMS) и металлургическим комбинатом HadiSolb в Каире, направляем технологическую записку к сводному отчету.

Проректор по науке и инновациям

 М.Р.Филонов

Валавин В.С.  
(495) 955-00-19



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор университета  
по науке и инновациям



М.Р. Филонов

2017 г.

**Технологические показатели  
и структура комплекса Ромелт для переработки  
железосодержащих материалов  
египетского комбината HadiSolb**

Руководитель работы,

Директор Центра Ромелт, д.т.н.

В.С.Валавин

Москва, 2017



Приложение № 1  
к Договору  
на выполнение научно-исследовательской  
работы  
№ 44-187/00200 от \_\_ апреля 2017 г

**Техническое задание  
на выполнение научно-исследовательской работы**

1. Целью выполнения научно-исследовательской работы (НИР) по Договору является определение пригодности железосодержащей руды Бескемпирского месторождения, расположенного на территории Мангистауской области, Республика Казахстан, для переработки по технологии Ромелт.
2. Ожидаемым результатом НИР является подготовка письменного отчета **«Разработка технических решений и выполнение технологических расчетов по использованию технологии Ромелт для переработки железосодержащих руд Бескемпирского месторождения в Мангистауской области, Республика Казахстан»**, содержащего исходные данные для подготовки ТЗ на проектирование, и в котором будут изложены следующие данные:
  - 1) уточненный химический состав руд Бескемпирского месторождения;
  - 2) технологические расчеты, выполненные с получением исходных данных для разработки технологического задания на строительство комплекса, в том числе:
    - удельные и годовые расходы железных руд, угля, флюсов, добавок, энергоносителей;
    - количество и состав продуктов производства: чугуна, шлак, газ, пыль;
    - выработка пара;
    - материальный и тепловой балансы процесса;
    - баланс вредных примесей (сера, фосфор).
  - 3) разработка предложений по составу и структуре всего комплекса с оценкой потребности в ресурсах, энергоносителях, персонала.
3. При выполнении работы принимаются:
  - мощность завода по товарному чугуну составляет 250 тыс. тонн/год;
  - технический и элементный состав угля (углей), золы угля (углей), химические составы флюсов и других добавок указывает Исполнитель;
  - расчеты проводятся для бурого железняка и сидерита отдельно.

Все расчеты выполняются на основе данных по химическому составу руды, полученных Исполнителем при выполнении НИР

от имени Заказчика:



от имени Исполнителя:



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор университета  
по науке и инновациям

  
М.Р. Филонов  
" " 2017 г.

**Технические решения и технологические расчеты  
по использованию технологии Ромелт для  
переработки железосодержащих руд  
Бескемпирского месторождения в Мангистауской  
области, Республика Казахстан**

Руководитель работы,  
Директор Центра Ромелт, д.т.н.



В.С.Валавин

Москва, 2017