

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 85 страниц, 23 таблицы, 3 рисунка, 35 источников.

Цель работы:

Изучение влияния соотношения торфов в торфорудных материалах на процесс восстановления Бакcharской руды.

Объектом исследования является восстановленный при температуре 500 – 1100⁰С торфорудный материал, с соотношением торфов 50% - 397-М4, 50% - 397-М5 и 30% - 397-М4, 70% - 397-М5 и руда Бакcharского месторождения.

На основании проделанной работы можно сделать вывод, что соотношение торфов не оказывает существенного влияния на степень восстановления и металлизации торфорудных материалов.

Оглавление

Введение

1. Обзор литературы

1.1.Использование торфа в металлургии

1.2.Использование торфа в агломерации

2. Аналитический обзор

3. Объект и методы исследования

3.1.Характеристика объекта исследования

3.2.Подготовка образцов для исследования

3.3.Методика работы

3.3.1. Методика определения железа общего (валового) в продуктах
прямого восстановления

3.3.2. Методика определения железа двухвалентного (закись) в
продуктах прямого восстановления

3.3.3. Методика определения железа металлического в продуктах
прямого восстановления

3.3.4. Расчет степени восстановления и степени металлизации

4. Результаты работы

5. Финансовый менеджмент

6. Социальная ответственность

Заключение

Список используемой литературы

Введение

Экономически эффективным направлением роста сырьевой базы металлургии территорий восточной Урала считается освоение Бакчарского железорудного месторождения в Томской области. Полная или частичная металлизация руды или её концентрата в процессах прямого восстановления с последующим металлургическим переделом в доменных или сталеплавильных печах является основным вариантом переработки Бакчарской железной руды [1].

В качестве топлива при металлизации Бакчарских железных руд могут быть использованы расположенные в непосредственной близости от месторождения железной руды большие ресурсы торфа Васюганской торфяной базы.

Первоочередным источником сырья для обеспечения торфом потребностей потенциально металлургического производства может служить торфяной массив, занимающий водораздел рек Бакчар - Икса, протянувшийся на 150км от истоков этих рек до их впадения в реку Чая (Бакчарское болото). О структуре запасов этого торфяного массива можно судить по результатам детальной разведки 1985г. Участка №5 у с.Красный Бакчар. Верховой торф, составляет 24% от общих запасов участка №5, он представлен следующими видами: фускум, магелланикум и ангустифолиум. Наиболее часто встречается на участке переходный торф (18% запасов), представлен осоковым, древесно-осоковым и древесным видами. Средняя степень разложения торфа R составляет 35% при зольности 5.5%. Распространены на участке торфа средней и низкой степени разложения. Указанные торфа следует рассматривать как реальное сырье для получения торфяно-рудных материалов из Бакчарской руды [2].

В черной металлургии для выплавки чугуна используют главным образом руды, содержащие либо окись, либо закись-окись железа. Основным видом топлива является кокс.

Углерод кокса, как и образующаяся в ходе процесса окись углерода, восстанавливает железо. Одновременно углерод, растворяясь в железе, превращает его в чугун. Для того, что бы получить из него сталь и железо, требуется провести обезуглероживание чугуна.

Видимая нелогичность такой схемы, состоящей из двух противоречивых стадий (науглероживание и обезуглероживание), не помешала ей стать господствующей в металлургии.

Однако сегодня все более нетерпимым становится важный недостаток этой схемы — обильные выбросы углекислого газа, пыли, а главным образом — сернистого газа: ведь и в железной руде и в коксе много примесей, содержащих серу[3].

На традиционной двухстадийной схеме базируется производство основной массы (около 98%) стали в мире. Несмотря на весьма высокий уровень составляющих двухстадийного процесса по технологии, оборудованию, единичной мощности агрегатов, производительности труда и экономичности, в ряде стран разработаны и осуществлены в промышленных масштабах процессы бескоксовой (внедоменной) металлургии.

Предпосылками для развития бескоксовой металлургии являются:

возможность получения высококачественной стали;

отсутствие или дефицит коксующихся углей или металлического скрапа;

экономичность металлургического производства в различных масштабах.

Многочисленные способы внедоменного (прямого) получения металла, предложенные, разработанные или осуществленные в разных странах, могут быть классифицированы по различным признакам. Наиболее представительной является классификация по виду получаемого продукта, учитывающая возможность и условия его использования или последующего

передела. По этому принципу с учетом температурных условий собственно процесса восстановления оксидов железа известные способы бескоксовой металлургии можно разделить на:

производство пористого материала, который называют губчатым железом, при температуре меньшей чем температура образования жидкой фазы (до 1000-1200°C), когда железо восстанавливается до металла, а вся пустая порода остается в конечном продукте, сохраняющем форму и размеры исходного железорудного материала;

получение кричного железа при температуре 1250-1350°C, которая ниже точки плавления восстановленного до металла железа, но достаточна для расплавления пустой породы;

получение жидкого металла (чугуна, углеродистого полупродукта или стали)[4].

В данной работе изучено влияние вида и содержания торфов Васюганского месторождения на процесс восстановления торфорудных материалов, приготовленных на основе железной руды Бакcharского месторождения.

1 Обзор литературы

1.1 Использование торфа в металлургии

В настоящее время ведущим процессом производства черных металлов служит доменный процесс, и одной из задач по использованию торфа в качестве твердого топлива в металлургии является получение из него доменного горючего. Торф используется как топливо в связи с тем, что в его составе содержится большое количество углерода, малое количество серы, вредных негорючих остатков и примесей. Торф имеет определенные преимущества перед другими видами топлива:

- низкая стоимость производства;
- экологическая чистота сгорания (небольшое содержание серы);
- полное горение (небольшой остаток золы);

Это и позволяет расценивать торф как местный источник получения тепловой и электрической энергии, которая является более экологически чистой и дешевой, чем при использовании каменного угля и жидкого топлива.

Одним из перспективных и крупномасштабных направлений использования торфяных ресурсов является производство из фрезерного торфа кокса и полукокса. Для этого имеются определенные природные и технико-экономические предпосылки. В ряде районов торфяные залежи располагаются в непосредственной близости от металлургических заводов или месторождений железных руд.

Следует отметить так же, что проблема металлургического топлива в связи с экономическими затратами на сырье становится весьма серьезной и расширение коксующихся видов топлива является актуальной задачей. К числу перспективных направлений следует отнести частичную замену каменноугольного кокса, торфяным коксом и полукоксом, применяемыми в

виде присадок к доменным шихтам, при агломерации руд, во внедоменных процессах производства металла [5].

Особое значение для разработки наиболее подходящих вариантов технологий процессов восстановления протекающих при высоких температурах, которые осуществляются в отражательной печи, получает изучение физико-механических свойств рудно-топливных окатышей и брикетов и вопросы кинетики и механизма их восстановления при высоких температурах (более 1500°C). Температурно-тепловой анализ процессов восстановления тонкоизмельченных и совместно окускованных смесей руды и угля также имеет большое значение, потому что, в этих условиях можно обеспечить преимущественное развитие реакций прямого восстановления по сравнению с процессом плавления руды и золы угля.

Отличительные условия данных процессов — возможность резкого термоудара, отсутствие давления слоя шихты в зоне восстановления и др. — предъявляют ряд особых требований к свойствам рудно-топливных комков (термостойкость, термопрочность, прочность при обычных температурах, влагоустойчивость, объемная масса и др.). Поэтому из большого количества известных технологических схем окомкования и брикетирования брали и изучали те, которые в более полном объеме обеспечивают необходимые свойства окатышей и брикетов[6].

Современные методы производства окатышей и брикетов.

Все свойства рудно-угольных окатышей и брикетов при обычных условиях и в процессе пирометаллургической переработки определяется методами и технологическими параметрами их подготовки. Используют два основных способа окускования — окомкование и брикетирование.

Брикетированием называют процесс получения кусков (брикетов) правильной формы с добавлением или без добавления связующих веществ с дальнейшим прессованием смеси в брикеты нужного размера и формы. Главная особенность процесса изготовления брикетов - это возможность

получения брикетов из шихтовых смесей, эффективных для основных типов агрегатов металлургического передела.

Применение брикетов дает возможность уменьшить затраты железорудного сырья (концентрата и окатышей) и доменного кокса в размере до 7% на 1 т жидкого чугуна. Также при изготовлении брикетов уменьшаются пылегазовые выбросы, которые образуются при обычных методах подготовки железорудного сырья к плавке (таких как агломерация и производство окатышей).

Брикетирование приобретает большое значение, когда необходимо применить пылевидные или состоящие из мелких зерен богатые железные руды без предварительного их обогащения, а также уголь и торф в измельченном виде в качестве восстановителя.

Применение торфорудных брикетов в металлургии может быть как при прямом получении металла, так и при получении губчатого железа с последующим использованием его для производства стали. В первом случае брикеты должны иметь оптимальный объем 15 – 20 см³ (брикеты малого размера), а во втором – 300 - 2000 см³ (брикеты большого размера)[7].

Механизм окомкования можно описать в следующем виде. Система, которая состоит из тонкоизмельченного материала и воды, в соответствии с положениями термодинамики, стремится сделать свою энергию меньше при помощи понижения степени дисперсности (сцепление частиц и уменьшение поверхности) и за счет понижения величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз)[6]. До сих пор ни один из методов не дал такого улучшения экономических и технологических показателей доменной плавки, как окускование и обогащение руд. Это направление особенно важно в связи с истощением запасов богатых руд и необходимостью развития процессов глубокого обогащения, дающих тонкоизмельченный концентрат)[8].

Огромный интерес представляет опыт окомкования торфо-рудных шихт. В США испытывали производство окатышей из таконитового

концентрата. В качестве связующего применяли воздушносухой торф, обработанный водным раствором гидроксида натрия. В ходе проведения испытаний установили, что связующие свойства торфа увеличиваются при более сильном его измельчении и зависят от концентрации гуминовых кислот. При использовании торфа (70% фракций менее 0,15 мм), с содержанием гуминовых кислот около 27%, при расходе 6—8 кг/т концентрата получены лучшие результаты по прочности окатышей [6].

При изготовлении рудных и каменноугольных брикетов в качестве связующего используются те же вещества, которые обычно используют для упрочнения окатышей. В некоторых случаях применяют чугунную стружку (предложено Н.А. Ярхо в 1934 г.), портландцемент, каменноугольный пек и смолы, нефтебитум, гудрон, торф, сульфат-целлюлозные щелока, а также комбинированные связующие вещества и эмульсии.

При термобрикетировании, т. е. нагревании шихты до высоких температур (800—1100° С), связывание рудных зерен происходит за счет пластического течения, рекристаллизации и роста кристаллов, а также за счет пластических свойств углей и торфов, цементирующих при охлаждении структуру брикетов.

В ФРГ и Японии используется метод упрочнения рудноугольных брикетов при температуре 500—600°С. Швелевание газовых углей сопровождается выделением летучих и коксованием. Продуктом являются пористые брикеты, которые в два раза прочнее брикетов на пековой связке[6].

Физико-механические свойства торфорудных брикетов

В соответствии с особыми условиями процессов восстановления в отражательной печи объектом исследования являются следующие физико-механические свойства рудно-угольных окатышей и торфорудных брикетов: сопротивление истиранию и удару.

На лабораторном прессе при давлении 800 кг/см^2 изготавливали торфорудные брикеты цилиндрической формы, диаметр которых равен 22—26 мм, а высотой 20—25 мм. В качестве связующего применяли пек, битум, хлористый кальций, мочевино-формальдегидную смолу и известь. При получении торфорудных термобрикетов связующее не вводили, изменяли также условия изготовления брикетов (давление, температура и др.) [6].

На прочность торфорудных формовок оказывает влияние целый ряд факторов, главнейшим из которых являются силы межмолекулярного прилипания. Можно ожидать, что торфорудные брикеты, полученные из торфа с пониженной влажностью, окажутся более прочными, чем брикеты, полученные из торфа с большой влажностью. При снижении влажности абсорбционные оболочки коллоидных частиц уменьшаются в размере. Это способствует увеличению сил межмолекулярного взаимодействия [8].

Физико-химические и тепловые процессы восстановления

Процессы восстановления, проходящие при высоких температурах требуют использования материалов, способных выдерживать резкий термический удар ($+1500^\circ$ и более) не разрушаясь. Нужно учитывать, что в таких условиях окатыши или брикеты разрушаются не только из-за различных коэффициентов линейного расширения компонентов шихты, увеличенной влажности, но и из-за выхода газа из внутренних участков.

Торфорудные офлюсованные брикеты (5 – 8 % CaO) выдерживают термический удар, но почти полностью теряют связность частиц в начальной стадии восстановления. Термопрочность - это способность рудно-топливного материала выдерживать статические и динамические нагрузки при его восстановлении в газовой фазе или относительно вязкой жидкости, например в расплавленном шлаке, термопрочность можно добиться использованием таких связующих веществ, которые обеспечат цельность комков до момента образования прочного каркаса из частиц восстановленного железа.

Торфорудные термобрикеты также соответствуют условиям процесса

протекающего при высоких температурах. Благодаря уплотненной, но достаточно пористой структуре термобрикета обеспечивается необходимая прочность на всех стадиях процесса восстановления. Это достигается благодаря образованию в поверхностном слое металлического каркаса, толщина которого постепенно увеличивается [6].

Восстановление торфорудных брикетов

В процессе восстановления торфорудных брикетов протекают дополнительные эндотермические процессы: сушка, пиролиз торфа и газа, что приводит к изменению температурно-тепловых условий.

А также, выделение пиролизного газа, его термическое разложение с образованием смеси $C+H_2$, изменение скорости движения газа по порам и его участие в восстановительном процессе могут оказывать влияние на кинетику всего процесса.

Как уже отмечалось, при прочих равных условиях восстановление торфорудных брикетов протекает медленнее при аномальном изменении концентрации Fe_2O_3 . Отличительной особенностью процесса восстановления торфорудных брикетов является относительно большая потеря массы в начальной стадии, при интенсивном удалении влаги и продуктов термического разложения торфа. Вследствие этого содержание Fe_2O_3 в начале восстановления торфорудных брикетов повышается.

Восстановление торфорудных термобрикетов, которые практически не содержат влагу, сопровождается значительно меньшей потерей массы. Высокую термopрочность и термостойкость торфорудных термобрикетов, которые обладают сцементированной и достаточно пористой структурой, можно объяснить образованием прочного металлического каркаса, толщина которого в ходе процесса постепенно увеличивается. Между металлизированной и не восстановленной зонами появляется четкая граница, что объясняется дополнительными затратами тепла на пиролиз торфа и газа.

Поэтому возникает более резкий перепад температур, уменьшается толщина реакционного слоя и появляется более четкая граница между зонами.

Особого внимания заслуживает вопрос об участии пиролизного газа в процессе восстановления. Экспериментальные данные подтверждают, что при исходном отношении $\% C_{\text{ТВ}}/\% Fe_{\text{общ}}$ в шихте торфорудных брикетов значительно меньше теоретического (в расчете на образование CO) достигается весьма высокая степень металлизации (94—98%), причем в восстановленном брикете сохраняется еще некоторое количество твердого углерода. Характерно также, что при степени металлизации 70—80% содержание твердого углерода в брикетах не превышает 1—1,5%. При таких условиях невозможно было бы достичь весьма полной металлизации комков, поэтому следует признать факт участия пиролизного газа в процессе восстановления. Разложение тяжелых углеводородов по реакции с последующей газификацией сажистого углерода не только повышает реакционную способность газовой смеси $CO+H_2$, но и компенсирует недостаток восстановления в форме твердого углерода торфа [9].

При разработке промышленных процессов с применением торфорудных брикетов необходимо учитывать, что снижение скорости металлизации комков одновременно сопровождается значительным увеличением выхода технологических газов и изменением их состава.

1.2 Использование торфа в агломерации

Дефицит коксовой мелочи, используемой для процесса агломерации железорудного концентрата, становится проблемой приобретающей все большую актуальность. Это связано с постоянным увеличением выплавки чугуна и снижением относительного расхода кокса. В настоящее время недостаток коксовой мелочи покрывается за счет дробления металлургического кокса. Одним из возможных заменителей коксовой мелочи могут стать продукты переработки торфа. В решении проблемы

использования торфяного кокса для агломерации особенно заинтересованы заводы расположенные вблизи торфяных месторождений. К их числу относится Череповецкий металлургический завод.

Торфяной кокс, полученный в камерных печах, испытывали в лабораторных и промышленных условиях Череповецкого металлургического завода.

В исследованиях использовали торфяной кокс крупностью 1,3—0; 3—0; 5—0 и 8—0 мм. При этом крупность коксовой мелочи составляла 3—0, известняка 3—0, концентрата 2—0, возврата 10—0 мм. Введение торфяного кокса в шихту в количестве до 50% от расхода топливной смеси практически не отразилось на изменении насыпной массы шихты, поскольку оптимальная влажность шихты увеличилась с 5,5 до 6,0 и 6,5% при использовании в топливной смеси соответственно 25 и 50% торфяного кокса.

В соответствии с изменившимися газодинамическими условиями спекания и возросшей реакционной способностью топлива наблюдали ускорение процесса агломерации при использовании торфяного кокса с верхним пределом крупности 3—5 мм (при 25% данного вида топлива в смеси с коксовой мелочью) и 5—8 мм (при 50%). Указанным случаям соответствовали лучшие показатели работы агломерационной установки по выходу годного, удельной производительности и прочности спека; при этом оптимальный расход углерода составил 4-5%.

Отдельная серия лабораторных опытов на Череповецком металлургическом заводе была посвящена улучшению возможности полной замены коксовой мелочи торфяным коксом. Однако были получены неудовлетворительные результаты: процесс шел неровно и неустойчиво. Увеличение крупности торфяного кокса до 0—8 мм улучшало показатели спекания, но результаты оставались значительно худшими, чем при работе на коксовой мелочи.

Отмечено также, что для агломерации использовавшихся

железорудных материалов нижний предел крупности торфяного кокса должен составлять порядка 1,3 мм; увеличение в торфяном коксе класса 0—1,3 мм ухудшает показатели работы агломерационной установки, снижая скорость процесса и выход годного.

Опытно-промышленные исследования по замене коксовой мелочи торфяным коксом проводили на Череповецком металлургическом заводе на двух и трех одновременно работающих агломерационных машинах. Было получено около 9000 т агломерата, доля торфяного кокса в топливной смеси составила 30—35%. Торфяной кокс дробили таким образом, чтобы, по сравнению с коксовой мелочью, он имел повышенное содержание класса >3 мм (20,6% против 5,7% для коксовой мелочи).

Влажность шихты за период опытных спеканий составила в среднем 5,3 против 4,9% при обычном спекании, что соответствует данным лабораторных опытов.

Скорость движения агломерационных машин в опытный период увеличилась в среднем на 4,5%, производительность лент возросла на 4—6% по сравнению с лучшими среднемесячными показателями при работе на коксовой мелочи.

При использовании торфяного кокса увеличилось количество мелких фракций в возврате и отсеве агломерата, содержание в нем класса 3—0 мм увеличилось в среднем с 38 до 45%, а класса 12—5 мм снизилось с 43,5 до 35,5%. В возврате и отсеве агломерата в доменном цехе содержалось повышенное содержание остаточного углерода, в среднем 1,6—1,8 против 1,2—1,3% при обычном топливе. Последнее объясняется нарушением равномерности процесса спекания.

Проведенные лабораторные и промышленные опыты показали, что торфяным коксом в условиях Череповецкого металлургического завода можно заменять до 25 50% коксовой мелочи [10]

3 Объект и методы исследования

3.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования данной работы является восстановленный при температуре 500 – 1100⁰С торфорудный материал.

Для восстановления железа из руды использовались торфа добытые на участке № 5 Васюганского месторождения. Образцы относятся к верховому торфу, составляющему 24 % от общих запасов участка № 5, и преобладающему на участке переходному торфу (52 % запасов). Данные торфа можно использовать как сырье для получения торфорудных материалов.

ТРМ состоит из 70 % руды и 30 % смеси торфов 397-М4 и 397-М5.

Руда представляет собой сыпучую массу бурого цвета, состоящую из круглых блестящих оолитов и бобин гетита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гидрогетита ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Таблица 1 - Характеристики торфа

Шифр образца	Торфяное месторождение	Тип торфа	Вид торфа	Степень разложения R, %	Зольность А, %
397-М4	Васюганское, уч. 5 у с. Кр. Бакчар, п. «Осока»	Переходный	Осоково-сфагновый	35	5,5
397-М5	Васюганское, уч. 5 у с. Кр. Бакчар, п. 245 дет. Разведки 1985	Верховой	Фускум-торф	3...4	1,4

3.2 Подготовка образцов для исследования

Сырую торфяную массу раскладывали ровным слоем 1 - 2 см и распределяли по нему измельченную руду. Затем торфорудную массу два раза пропускали через шнековый усреднитель и формировали из нее цилиндрические образцы диаметром 34 – 35 мм путем выдавливания в специальной матрице. Затем образцы сушили в условиях лабораторного помещения до постоянного веса. Во время сушки периодически измеряли размеры и массу формовок для расчета усадки.

С полученными ТРМ проведены испытания по их металлизации при нагревании с постоянной скоростью 5°С/мин. Образцы помещали в реторту из жаропрочной стали ёмкостью 300 мл и нагревали в тигельной электропечи ТЭП-1 до температур 500 - 1000 °С с интервалом 100 °С. Парогазовые продукты разложения ТРМ выводились через штуцер в крышке реторты в конденсационную аппаратуру (ловушка, водяной конденсатор). По достижении конечной температуры нагрева реторту извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Учитывая пирофорность продуктов восстановления при охлаждении в реторте, поддерживали избыточное давление азота в течение полусуток. Для прогрева ТРМ до температуры 1100°С использовали высокотемпературную трубчатую печь СУОЛ-0,4412М2-У42. ТРМ помещали в муллиткремнеземистую трубку с заглушенным торцом и отводом парогазовых продуктов через открытый торец [14].

3.3 Методика работы

3.3.1 Методика определения железа общего (валового) в продуктах прямого восстановления [15, 16]

1 Подготовка образца

Для надежного выполнения анализа восстановленный материал (ВМ) необходимо прокалить при 650-700°C в течение 10-15 мин. для удаления углеродистого остатка (полукокса, кокса). С этой целью фарфоровая чашка с навеской 0,5г измельченной под сито 0,25мм устанавливается в муфельную печь при температуре не выше 300°C, нагревается в течение 0,5-1 часа до 650-700 °C и выдерживается при этой температуре 10- 15мин [15]. Полнота удаления углеродистого вещества контролируется по отсутствию темноокрашенных частиц в характерной для окислов железа коричневой массе прокаленного остатка.

2 Растворение

Прокаленный остаток из фарфоровой чашки переносят количественно в коническую колбу емкостью 50-100 мл, приливают 10 мл концентрированной HCl и 0.5 мл концентрированного раствора хлористого олова. Накрыв колбу часовым стеклом, нагревают раствор, не допуская бурного кипения и выдерживают на плитке, до полного растворения или до образования нерастворимого остатка, характерного для данной руды. По предварительным данным (Сколубович Ю.В., дипломная р-та 2007г) при нагревании Бакcharской железной руды (кern 1968) с концентрированной HCl в течение 40 мин железо руды практически полностью переходит в раствор и остается 24% нерастворимого остатка (силикаты). При необходимости осадок может быть отфильтрован. В данной работе фильтровались составы, содержащие 30% торфа.

3 Восстановление железа до Fe^{2+}

После окончания растворения, ВМ смывают с часового стекла и стенок колбы небольшим объемом воды. Если раствор не окрашен в желтый цвет хлорного железа значит, хлористое олово добавлено в избытке и его окисляют, добавляя по каплям раствор перманганата калия (KMnO_4 2-3% р-р) до получения устойчивой слабо-желтой окраски. Затем раствор нагревают почти до кипения и восстанавливают Fe^{3+} , осторожно приливая разбавленный раствор SnCl_2 до исчезновения желтой окраски. Для надежности восстановления допускается избыток раствора SnCl_2 не больше 1-2 капель. Восстановленный раствор немедленно переводят в коническую колбу емкостью 500мл, содержащую 40мл серной кислоты (разб. 1:4), обмывают стенки колбы холодной водой, разбавляют ею раствор до 300 мл и перемешивают. Затем немедленно приступают к титрованию.

4 Титрование восстановленного раствора железа

Для титрования отбирают из полученного раствора аликвоту объемом 100мл, добавляют 10мл раствора дифениламино - сульфоната и сразу титруют рабочим раствором бихромата калия ($T = 0,005585\text{г}$ железа на 1мл). Раствор в начале приливают со скоростью примерно 1мл за 1,5 сек, а в конце, когда окраска из голубоватой переходит в салатно-зеленую, добавляют его по каплям, перемешивая после прибавления каждой капли. Концом титрования считают момент, когда появившаяся серая окраска от следующей капли раствора бихромата переходит в темно-фиолетовую, уже не изменяющуюся при дальнейшем прибавлении раствора. Отсчет показаний на бюретке ведут с точностью до 0,05мл.

Процентное содержание железа в восстановленном материале определяют по формуле:

$$Fe = \frac{T \cdot V \cdot K}{H} \cdot 100\%,$$

где V - объем раствора бихромата пошедшего по титрование, мл;

Т-титр раствора бихромата 0,005585г железа на 1 мл раствора;

Н- навеска восстановленного материала, г;

К - поправка на объем аликвоты (общий объем раствора/объем аликвоты).

Анализ выполняют в 2^x параллельных навесках и окончательный результат находят как среднее арифметическое из 2^x параллельных опытов при расхождении между ними не более 0,2.

5 Реактивы

- Соляная кислота, концентрированная, плотность 1,18-1,19 г/см³;
- Олово хлористое, концентрированный раствор для ускорения растворения:

100 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревают с 50 мл концентрированной соляной кислоты, добавив в раствор 1 грамм металлического олова, почти до кипения. Нагревание продолжают до полного превращения суспензии в раствор. Не ожидая растворения металла, разбавляют полученный раствор концентрированной HCl до 100 мл. Раствор хранят в темном, закрытом стеклянном сосуде;

- Олово хлористое, для восстановления железа:

20 мл концентрированного раствора SnCl_2 смешивают с 30 мл концентрированной HCl и разбавляют дистиллированной водой до 200 мл. если раствор мутный, его фильтруют и хранят над кусочком металлического олова (0,4-1 г);

- Перманганат калия, ч.д.а, 2-3% водный раствор (на 200 анализов ~ 100 мл);

- Серная кислота; концентрированная H_2SO_4 разбавленная 1:4 (расходуется в больших объемах, около 1 литра на 10 анализов);

- Дифениламиносульфанат натрия ($C_{12}H_{10}NNaO_3S$) 0,02%-ный раствор в фосфорной кислоте: 200 мл концентрированной фосфорной кислоты смешивают с 800 мл H_2O , затем в получившемся растворе растворяют 0,2 грамма дифениламиносульфаната натрия (расходуется в больших объемах, около 1 л на 50 анализов);

- Рабочий раствор бихромата калия 0,1н: готовится из фиксанала. Титр раствора равен 0,005585 г железа на 1 мл раствора.

3.3.2 Методика определения железа двухвалентного (закись) в продуктах прямого восстановления [15,17]

1 Фазовое состояние железа в продуктах восстановления

В продуктах восстановления одновременно могут присутствовать не более двух валентных состояний железа

а) Fe_2O_3 / FeO

б) FeO / Fe

Первый случай имеет место на ранних стадиях восстановления, когда удаляется около 30% исходного кислорода Fe_2O_3 . Обычно эта стадия протекает быстро уже при температурах 600-800 °С. Для превращения $FeO \rightarrow Fe$ нужны более высокие температуры. С высокой скоростью эта стадия протекает при температуре выше 900°С. Таким образом, при температурах восстановления ниже 800 °С следует ориентироваться на фазовый состав Fe_2O_3 / FeO , а при более высоких - на фазовый состав FeO / Fe .

В зависимости от фазового состояния железа методика анализа на железо закисное видоизменяется. При наличии в пробе одновременно металлического Fe^0 и закисного Fe^{2+} железа в раствор переходят обе фазы в виде Fe , так как они находятся в тесном контакте в зернах руды. В

дальнейшем истинное содержание Fe находят по разности между суммарным содержанием ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{\circ}$) и содержанием Fe° , найденным отдельным анализом на железо металлическое. Анализ мешают продукты разложения торфа (полукокс, кокс), которые необходимо отфильтровать перед титрованием.

2 Выполнение анализа

Для определения содержания Fe^{2+} навеску обрабатывают кислотами при нагревании и предохранении раствора от контакта с воздухом. В случае отсутствия Fe° в раствор переходит железо Fe^{2+} и Fe^{3+} в тех же соотношениях, что и в твердом веществе.

При анализе проб, не содержащих Fe° , навеску восстановленного материала (ВМ) массой 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 250мл, засыпают в нее 2 г бикарбоната натрия и приливают 50 мл разбавленной 1:2 HCl. Колбу закрывают насадкой с гидрозатвором, содержащим 20-30 см³ 4-5% раствора бикарбоната натрия. Гидрозатвор служит для изоляции раствора от наружного воздуха. Содержимое колбы быстро нагревают до кипения и слабо кипятят в течение 20 - 40 мин, пока объем раствора не уменьшится примерно наполовину. При растворении не допускается прекращение кипения во избежание засасывания раствора из гидрозатвора и попадания воздуха в реакционную колбу.

После растворения колбу снимают с плитки и быстро охлаждают. При охлаждении раствор из гидрозатвора засасывается в колбу. Добавляют через гидрозатвор 120 см³ разбавленной (1:25) серной кислоты и перемешивают. После охлаждения раствора отфильтровывают продукты термического разложения торфа на широкопористом стеклянном фильтре №161. Фильтрацию следует провести быстро во избежание окисления Fe^{2+} . В случае незначительной концентрации углеродистых частиц фильтрация не требуется. В данной работе фильтровался раствор состава 30% торф-70%руда.

В раствор добавляют 10 мл раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют раствором бихромата калия. Раствор бихромата в начале приливают со скоростью примерно 1мл за 1,5сек, а в конце, когда окраска переходит из светло-зеленой со слабым голубоватым оттенком в салатно-зеленую, добавляют его по каплям, перемешивая после прибавления каждой капли. Концом титрования считают момент, когда появившаяся серая окраска от следующей капли бихромата переходит в темно-фиолетовую, уже не изменяющуюся при дальнейшем прибавлении раствора. Отчет показаний на бюретке ведут с точностью до 0,05мл. Содержание Fe в % определяют по формуле:

$$Fe^{2+} = \frac{T \cdot V}{H} \cdot 100\%,$$

где Т-титр раствора бихромата калия, 0,005585 г Fe на 1 см³;

V- объем раствора бихромата, израсходованный на титрование, мл;

H - навеска пробы, г.

При анализе проб, содержащих Fe⁰, навеску 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, всыпают в нее около 0,1 г двууглекислого натрия, приливают 10 - 15 мл серной кислоты, разбавленной 1:9. Накрыв колбу часовым стеклом, кипятят на плитке 5 мин. После этого в колбу быстро всыпают 2 г двууглекислого натрия и немедленно приливают 50 мл разбавленной 1:2 HCl. Быстро закрывают колбу гидрозатвором с раствором бикарбоната и ставят на горячую плитку. Дальнейший ход анализа таков же, как и в случае отсутствия в пробе Fe⁰. По формуле находят суммарное содержание Fe²⁺ и Fe⁰ (ΣFe).

3 Реактивы

- Двууглекислый натрий, ч.д.а;
- Серная кислота разбавленная 1:25;
- 4-5% водный раствор двууглекислого натрия безводного;

- Серная кислота разбавленная 1:9 (для проб, содержащих Fe^o);
- Рабочий раствор бихромата калия 0,1н: готовится из фиксанала. Титр раствора равен 0,005585 г железа на 1 мл раствора (ГОСТ 26482-90);
- Дифениламиносульфат натрия (C₁₂H₁₀NNaO₃S) 0,08%-ный водный раствор;
- Соляная кислота (плотностью 1,19) разбавленная 1:2.

3.3.3 Методика определения железа металлического в продуктах прямого восстановления [15,18]

1 Выполнение анализа

Навеску восстановленного торфорудного материала массой 0,5 г помещаем в сухую коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляем 50 см³ раствора железа треххлористого 6-водного и перемешиваем 30-60 мин на встряхивающей машине. Переливаем раствор в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливаем водой до метки и перемешиваем. Фильтруем через сухой складчатый фильтр в сухой стакан. Результаты анализов на определения Fe мет показали, что фильтрованием можно пренебречь, т.к. сходимость результатов отфильтрованного и неотфильтрованного раствора 100%. Затем отбираем аликвоту 50 см³ и помещаем ее в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливаем 300 - 350 мл воды, 20 мл смеси кислот, 2 мл дифениламиносульфата натрия и титруем раствором бихромата калия до устойчивой темно - фиолетовой окраски.

Массовую долю металлического железа (X_{Fe мет}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{Fe\text{мет}} = \frac{5 \cdot V \cdot T}{3 \cdot m} \cdot 100\%,$$

где Т- титр раствора двуххромовокислого калия по железу, г/мл;

V - объем раствора двуххромовокислого калия, израсходованный на титрование раствора анализируемой пробы, см³;

Z - коэффициент, учитывающий долю металлического железа в общем количестве железа, определенном при титровании;

5 - поправка на аликвоту;

m - масса навески восстановленного торфорудного материала, г.

2 Реактивы

- Смесь серной и фосфорной кислот:

150 мл концентрированной H_2SO_4 растворяют в 500 мл воды, охлаждают. В раствор приливают 150 мл концентрированной H_3PO_4 и доводят дистиллированной водой до 1 дм³, перемешивают;

- Калий гидроксид, раствор 10% водный;

- Железо треххлористое 6-водное (хлорное железо) 16,6%-ный раствор:

200 грамм хлористого калия растворяют в 600 мл воды при нагревании. После охлаждения в полученном растворе растворяют 166 грамм треххлористого железа и доводят водой до 1 дм³, перемешивают и устанавливают pH раствора ($1,0 \pm 0,05$) на pH-метре, используя соляную кислоту разбавленную 1:1 или раствор гидроксида калия; рабочий раствор бихромата калия 0,1н: готовится из фиксанала. Титр раствора равен 0,005585 г железа на 1 мл раствора (ГОСТ 26482-90).

- Дифениламиносульфат натрия ($C_{12}H_{10}NNaO_3S$) 0,02%-ный водный раствор.

3.3.4 Расчет степени восстановления и степени металлизации

1 Стехиометрия реакции $Fe_2O_3 + C$

Степень восстановления определяется как отношение отнятого при восстановлении кислорода окисла к исходному содержанию кислорода окисла. В случае восстановления торфорудного материала (ТРМ) степень восстановления a находят по формуле:

$$a = \frac{O_{\text{отн}}}{O_{\text{исх}}} \cdot 100\%$$

где a - степень восстановления, %;

$O_{\text{исх}}$ - содержание кислорода Fe_2O_3 руды до восстановления, %;

$O_{\text{отн}}$ - отнятое при восстановлении содержание кислорода, %;

$$O_{\text{отн}} = O_{\text{исх}} - O_{\text{ост}}$$

Отнятое содержание кислорода руды находят по разнице между исходным и остаточным содержанием кислорода руды. При расчете исходного содержания кислорода в окислах руды считаем, что в исходной руде все железо находится в виде Fe_2O_3 . Таким образом, из стехиометрии окисла содержание $O_{\text{исх}}$ составляет:

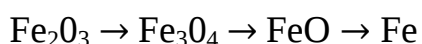
$$O_{\text{исх}} = Fe_{\text{общ}} \cdot 0,43$$

где $Fe_{\text{общ}}$ - общее содержание железа в восстановленном ТРМ, %.

Остаточное содержание кислорода в окислах руды ТРМ определяют по результатам анализа восстановленного ТРМ на $Fe_{\text{общ}}$, Fe^{2+} , $Fe_{\text{мет}}$, где Fe^{2+} - содержание 2-х валентного железа в восстановленном ТРМ, %

$Fe_{\text{мет}}$ - содержание металлического железа в восстановленном ТРМ, %

Из физико- химии восстановления окислов железа известно, что процесс протекает ступенчато, через промежуточные фазы:



Из практики восстановления известно, что одновременно в восстановленном продукте присутствует не более двух фаз, причем при низких температурах (ниже 800°C) совместно присутствует Fe_2O_3 и FeO . При

более высоких температурах (800°C и выше), появляется металлическое железо и одновременно в продуктах восстановления находится Fe^{+2} и $Fe_{мет}$. Отсюда расчет остаточного кислорода $O_{ост}$ проводят по-разному, в зависимости от температуры восстановления.

2 Расчет остаточного кислорода $O_{ост}$ и степени восстановления α в продуктах восстановления, прогретых до 500-800°C.

Остаточное содержание кислорода железа окисного ($O_{ок}$) и закисного ($O_{зак}$):

$$O_{ост} = O_{ок} + O_{зак}$$

$$\text{где } O_{ок} = Fe^{+3} \cdot 0,43$$

$$O_{зак} = Fe^{+2} \cdot 0,29$$

Содержание Fe^{+2} находят непосредственно анализом восстановленного материала (ГОСТ 23581.3-79). Содержание Fe^{+3} находят по разности между $Fe_{общ}$ и Fe^{+2} .

$$Fe^{+3} = Fe_{общ} - Fe^{+2}$$

Таким образом, окончательно уравнение для расчета степени восстановления ТРМ в интервале температур 500-800°C будет иметь следующий вид:

$$\alpha = \frac{(Fe_{общ} \cdot 0,43 - (Fe_{общ} - Fe^{+2}) \cdot 0,43 + Fe^{+2} \cdot 0,29)}{Fe_{общ} \cdot 0,43} \cdot 100\%$$

3 Расчет остаточного кислорода $O_{ост}$ и степени восстановления α в продуктах восстановления, прогретых до 900-1100°C.

В продуктах восстановления, полученных в интервале температур 900-1100°C, содержатся Fe^{2+} и $Fe_{мет}$. Остаточное содержание кислорода определяют по содержанию Fe^{2+} :

$$O_{ост} = Fe^{+2} \cdot 0,29$$

При этом содержание Fe^{+2} находят по разности между $Fe_{общ}$ и $Fe_{мет}$

$$Fe^{+2} = Fe_{общ} - Fe_{мет}$$

Содержание $Fe_{мет}$ определяют в продуктах восстановления непосредственно анализом. Степень восстановления рассчитывают по уравнению:

$$\alpha = \frac{(Fe_{общ} \cdot 0,43 - (Fe_{общ} - Fe_{мет}) \cdot 0,29)}{Fe_{общ} \cdot 0,43} \cdot 100\%$$

Расчет степени металлизации:

$$\psi = \frac{Fe_{мет}}{Fe_{общ}} \cdot 100\%$$

