

к угольному кларку. Можно выделить два элемента, содержание которых значительно превышают кларк: уран и кобальт. Средневзвешенное содержание золота и церия близко к кларковому значению, но их концентрации в верхней полуметровой зоне окисления выше минимального промышленно-значимого содержания. Также отмечены более высокие содержания и остальных элементов-примесей в зоне проникновения грунтовых вод (0,5 м).

Ни одним из элементов-примесей порог «токсичности» не превышен.

Отмечена высокая концентрация элементов-примесей в битумах и фульвокислотах, более чем на порядок превышающая их концентрацию в исходном угле.

Предлагается при разработке Итатского месторождения бурых углей реализовать послойную разработку 0,5 м, что снимает ограничения по использованию остальной части окисленных углей в качестве энергоносителей, компонента керамических и стеновых изделий, сырья для производства гуматов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арбузов С.И. Геохимия редких элементов в углях Центральной Сибири. — Томск: Изд-во ТПУ, 2005. — 48 с.
2. Угольная база России. Том 3. Угольные бассейны и месторождения восточной Сибири (Красноярский край, Канско-Ачинский бассейн; Республика Тыва, Улугхемский бассейн и др. месторождения; Иркутская область, Иркутский бассейн и угольные месторождения предбайкалья). — М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. — 488 с.
3. Радченко А.И., Левицкий В.М., Арбузов С.И. Радиоактивные изотопы в бурых углях Итатского месторождения Канско-Ачинского бассейна // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири: Матер. межрегион. научно-практ. конф. — Томск: Изд-во ТПУ, 2007. — С. 54–56.
4. Арбузов С.И., Волостнов А.В., Ершов В.В. Геохимия и металлогенность углей Красноярского края / под ред. С.И. Арбузова. — Томск: STT, 2008. — 300 с.
5. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. — М.: Недра, 1972. — 216с.
6. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal. Geol. — 2009. — V. 78. — № 2. — P. 135–148.
7. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. — М.: Недра, 1996. — 238 с.
8. Жаров Ю.Н., Мейтов Е.С., Шарова И.Г. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России. Справочник. — М.: Недра, 1996. — 238 с.

Поступила 04.03. 2010 г.

УДК 669.181.42

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТОРФОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОБОГАЩЕННОЙ БАКЧАРСКОЙ РУДЫ

В.С. Архипов, В.Р. Корсун

Томский политехнический университет

E-mail: vsa@tpu.ru

На магнитном роликовом сепараторе получен концентрат из железной руды Бакчарского месторождения Томской области с содержанием общего железа 52 %. Из исходной руды и концентрата приготовлены торфорудные материалы с содержанием торфа 33...36 %. Изучена динамика восстановления торфорудных материалов при линейном нагреве со скоростью 5 °С/мин до температур 500...1100 °С. Установлено, что при температурах до 700 °С восстановителем являются парогазовые продукты разложения торфа. Стадия металлизации протекает при температуре 800...1100 °С.

Ключевые слова:

Торф, руда, обогащение, прямое восстановление, металлизация.

Key words:

Peat, ore, enrichment, direct reduction, metallization.

Введение

Освоение Бакчарского железорудного месторождения Томской области позволит надолго обеспечить потребности металлургических заводов Южного Урала и Западной Сибири в товарной железной руде. В настоящее время доменные печи Кузбасса работают на агломерате с содержанием

железа 54,3 % (Абагурская аглофабрика) и 56,1 % (Западно-Сибирский металлургический завод). Исходным сырьем для аглофабрик служат магнетитовые концентраты Горно-Шорского железорудного района с содержанием железа 56,4...61,2 % [1] и концентраты магномагнетитовых руд Коршуновского горно-обогажительного комбината (Иркут-

ская область) с содержанием железа 63 % [2]. Бакчарские бурые железняки также требуют подготовки (обогащение и окучивание) перед использованием в доменных печах. Из 6 известных типов руд Бакчарского месторождения наиболее распространены плотные и рыхлые гетито-гидрогетитовые разновидности со средним содержанием железа 38...42 % [3]. По своему составу они близки к бурым железнякам Аятского и Лисаковского месторождений, на базе которого работает Лисаковский горно-обогатительный комбинат [1], выпускающий концентрат гравитационно-магнитного обогащения ($Fe_{\text{вал}}=49\%$) и концентрат обжиг-магнитного обогащения ($Fe_{\text{вал}}=62\%$) для Карагандинского металлургического комбината (Казахстан). Таким образом, исходная бакчарская руда с содержанием общего железа 38...42 % должна быть обогащена до содержания общего железа 49...62 %, если ориентироваться на выплавку чугуна в доменных печах сибирских заводов.

Одним из вариантов переработки Бакчарской железной руды является полная или частичная металлизация обогащенной руды торфом в процессах прямого восстановления с последующим металлургическим переделом в доменных или сталеплавильных печах. Работы в этом направлении проводятся в ТПУ (кафедра химической технологии топлива). В лабораторных условиях получены торфорудные материалы (ТРМ) из необогащенной бакчарской руды, имеющие достаточно высокую механическую прочность в воздушно-сухом состоянии [4]. Приготовление ТРМ заключается в смешивании влажной торфомассы с мелкодисперсной рудой. При этом торф выступает как связующее вещество. Образование прочного кускового материала происходит в процессе сушки сформированной сырой торфоминеральной массы. Таким образом, получение ТРМ не требует ни высоких температур, как в агломерации, ни высоких давлений, как при брикетировании.

Целью данной работы является изучение металлургических свойств ТРМ, полученных из обогащенной бакчарской руды.

Исходными компонентами для получения ТРМ являлись рыхлая гетито-гидрогетитовая руда (сыпучка), добытая методом скважинной гидродобычи (п. Полынянка Бакчарского района) и верховой пушицево-сфагновый торф, отобранный на участке № 5 Васюганского торфяного месторождения (Бакчарское болото). Технологическая проба торфа отобрана на участке смешанной топяной залежи (пункт отбора «Водоем») с глубины 0,5...1 м. Степень разложения торфа — 5...10 %, зольность — 3,5 %.

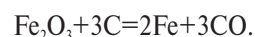
Изучение магнитной восприимчивости руды на площадке гидронамыва и образцов керна из скважин [5] показало, что руды гетито-гидрогетитового состава характеризуются сравнительно слабой намагниченностью $(70...94) \cdot 10^{-5}$ ед. СИ и довольно однородны по петромагнитным свойствам. Предварительные опыты по магнитной сепарации руды гидронамыва показали [6], что целесообразно из

исходной массы руды выделять среднюю фракцию 0,1...0,63 мм и ее подвергать магнитному обогащению. Выход магнитного продукта при этом будет достигать 96,1 %.

Методика эксперимента

Для обогащения была использована руда гидронамыва крупностью менее 1 мм в воздушно-сухом состоянии. Отсев класса более 1 мм составил 15,4 % от исходной массы руды. Обогащение выделенного класса руды менее 1 мм было проведено на лабораторном роликовом магнитном сепараторе (конструкция «Геоприбор») при силе тока 7,5 А и напряжении 50 В. При этих условиях выход концентрата составил 95,24 %. Содержание общего железа было определено бихроматным методом (ГОСТ 23581.18-81) в исходной (необогащенной) руде, концентрате и в отходе (отсеве) обогащения. Если в исходной руде содержание общего железа составляло 46,3 %, то в концентрате оно достигло 52,0 %, а в немагнитном продукте (отсеве) — 9,4 %. Полученный концентрат по содержанию общего железа несколько богаче концентрата гравитационно-магнитного обогащения Лисаковского горно-обогатительного комбината, но беднее агломерата Абагурской аглофабрики и Западно-Сибирского металлургического завода. Концентрат представляет собой сыпучую массу из оолитов гетита и гидрогетита. Отсев (хвосты) обогащения резко отличается от концентрата. По форме и цвету зерен он близок к речному песку.

Из исходной (необогащенной) руды и концентрата были приготовлены ТРМ стехиометрического состава с учетом необходимого содержания торфа для полной металлизации оксида железа руды по реакции:



При этом принимаем, что все железо в руде находится в окисной форме, а содержание нелетучего углерода в органической массе торфа составляет 30 %. Расчетное содержание руды в сухой торфорудной смеси составило 67 %, а концентрата — 64 %. Для получения торфорудной массы с необходимой пластической прочностью [4] сырой торф был подсушен до влажности 86 %. Руда и концентрат были измельчены до крупности менее 0,5 мм.

Сырую торфомассу выстилали слоем 1...2 см и равномерно распределяли по нему измельченную руду или концентрат. Для усреднения торфорудной массы ее дважды пропускали через шнековый механизм и затем формовали путем выдавливания в специальной матрице цилиндрические образцы диаметром 34...35 мм, которые затем сушили в условиях лабораторного помещения до постоянного веса (воздушно-сухое состояние). Во время сушки периодически измеряли размеры и массу формовок для расчета усадки.

Теоретические основы процесса получения прочного кускового материала на основе машино-

формованного торфа обстоятельно исследовались с позиций физико-химической механики дисперсных систем [7]. Установлено, что введение инертных мелкодисперсных добавок в сырую торфомассу влияет как на процессы структурообразования, так и на динамику сушки. При соблюдении определенных условий (вид торфа, состав ТРМ, степень измельчения минеральных добавок, влажность и степень переработки торфа) могут быть получены достаточно прочные кусковые материалы. Важную роль играют минеральные добавки:

- 1) в ТРМ образуется более плотная структура по сравнению с кусковым торфом;
- 2) усадочные явления при сушке ТРМ менее выражены, чем в кусковом торфе.

Полученные в данной работе ТРМ в процессе сушки изменялись по размерам и по массе. В среднем при высушивании потери за 5 сут. достигают 60 % исходного веса, а объем уменьшился на 50 %. Испытания на прочность, проведенные на лабораторном гидравлическом прессе ПГЛ-5, показали, что прочность на раздавливание воздушно-сухих ТРМ составляет 190...200 кг/образец, что сопоставимо с прочностью окатышей, используемых в металлургических процессах: 200...250 кг/окатыш [8].

С полученными ТРМ проведены испытания по их металлизации в режиме нагрева с постоянной скоростью 5 °С/мин. Образцы помещали в реторту из жаропрочной стали емкостью 300 мл и нагревали в тигельной электропечи ТЭП-1 до температур 500...1000 °С с интервалом 100°. 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 СЮЛ-0,4412М2-У42. ТРМ помещали в муллиткремнеземистую трубку с заглушенным торцом и отводом парогазовых продуктов через открытый торец.

В продуктах восстановления определяли содержание золы (ГОСТ 11306-83), выход летучих (ГОСТ 6382-2001), содержание железа общего (ГОСТ 23581.18-81), железа двухвалентного (ГОСТ 23581.3-79), железа металлического (ГОСТ 26482-90). На основании полученных данных рассчитана степень восстановления α и степень металлизации φ (табл.).

Обсуждение результатов

При нагревании ТРМ в восстановительной атмосфере собственных газов разложения торфа протекают сложные химические превращения компонентов материала, сопровождающиеся перестройкой его структуры. Ведущую роль играют процессы:

- термического разложения торфа, сопровождающегося выделением газов пиролиза и формированием структуры полукокса-кокса;
- восстановления оксида железа Fe_2O_3 — основного компонента оолитов гетит-гидрогетитовой руды.

По данным технического анализа продуктов восстановления разложение торфа к 700 °С практически завершено. Остаточное содержание летучих в продуктах восстановления, полученных при этой температуре, составляет 5...7 % в расчете на сухое вещество. Это подтверждается также и содержанием золы, которое составляет в этих продуктах 85...90 %.

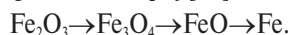
Более обстоятельно кинетика термического разложения торфа изучалась Я.А. Белихмаером с соавторами с использованием дериватографа, дополненного хроматографом для анализа газообразных продуктов [9]. Было показано, что основные процессы термического разложения торфа при линейном подъеме температуры (5 °С/мин) протекают в интервале 150...500 °С. Все изученные 30 образцов торфа дали аналогичные кинетические кривые разложения, отличающиеся абсолютными значениями максимумов газовыделения. Максимум скорости разложения торфа приходится на интервал температур 240...340 °С. В этот период выделяется основное количество воды, смолистых веществ и углекислоты, которая составляет 76...82 об. % неконденсирующихся газов [9]. В составе продуктов разложения торфа преобладают жидкие компоненты (45...48 мас. %). Выход твердого остатка (кокса) составляет 22...24 %; остальные продукты разложения представляют собой неконденсирующиеся газы, преимущественно CO_2 и CO . В этом интервале температур протекают процессы десорбции гигроскопической влаги и реакции разложения водорастворимых и легкогидролизуемых веществ. Соответственно, скорость разложения и потеря веса существенно выше у верховых сфагновых малоразложившихся торфов, чем у низинных торфов с высокой степенью разложения.

При повышении температуры выше 350 °С скорость разложения торфа снижается, т. к. больше половины газообразующих элементов (кислорода и водорода) уже удалено. В оставшемся твердом продукте разложения торфа протекают процессы конденсации ароматических соединений и формирования коксовой структуры, сопровождающиеся выделением преимущественно CO , CO_2 и сравнительно небольших объемов H_2 и CH_4 .

Результаты анализа продуктов восстановления ТРМ (табл.) позволяют охарактеризовать динамику превращения Fe_2O_3 , входящего в состав основных минералов руды гидрогетита $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и гетита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Как видно из полученных данных, восстановление ТРМ с исходной и обогащенной рудой имеет сходный характер. Содержание общего железа в продуктах восстановления возрастает

по ходу нагрева от 45 % при 500 °С до 66...67 % при 1100 °С. Это связано с удалением углерода и кислорода в ходе восстановления. Динамика накопления $Fe_{\text{общ}}$ в целом отражает скорость процесса восстановления. Как видно из полученных данных, эта скорость не постоянна. В наибольшей степени содержание $Fe_{\text{общ}}$ возрастает в интервале нагрева от 800 до 900 °С. В этом же интервале температур содержание Fe^{+2} достигает максимума (около 30 %) и появляется металлическое железо в количестве 34...39 %. Дальнейшее повышение температуры также сопровождается фазовыми превращениями железорудной составляющей, но с меньшей скоростью. На завершающей стадии процесса восстановления (1100 °С) достигается содержание $Fe_{\text{мет}}=45...48$ % при степени металлизации $\varphi=71...75$ % и степень восстановления $\alpha=80...83$ % (табл.). Степень восстановления наиболее резко возрастает в интервале температур 800...900 °С (рисунк).

Полученные результаты отражают ступенчатый характер превращения Fe_2O_3 [10].



Первому этапу ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$) соответствует степень восстановления Fe_2O_3 $\alpha=11,1$ %, второму ($Fe_3O_4 \rightarrow FeO$) – $\alpha=33,4$ %. Полного превращения $FeO \rightarrow Fe$ в данном случае не происходит, достигнутая величина $\alpha=80,4...83$ % (табл.). Как видно, наибольшая убыль кислорода Fe_2O_3 происходит на последнем этапе восстановления, когда удаляется 47...50 % исходного кислорода Fe_2O_3 . Именно этот этап характеризуется наиболее высокой скоростью восстановления, что и отражается на кривой $\alpha - t$ (рис.) в интервале 800...900 °С.

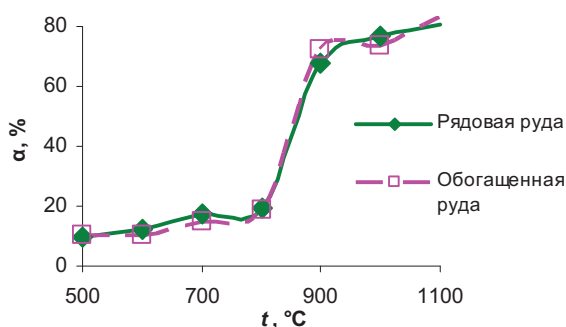


Рисунок. Зависимость степени восстановления α от температуры нагрева торфорудных материалов (скорость 5 °С/мин)

Судя по полученным данным, переход $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ происходит при нагреве до 500 °С. Экспериментально установлено, что с измеримой скоростью восстановления Fe_2O_3 твердым углеродом начинается при температуре 550 °С [11], 600 °С [12], магнетита Fe_3O_4 – 710...800 °С [11, 13]. Полная металлизация Fe_2O_3 твердым углеродом может быть достигнута при температурах не ниже 875...980 °С

[13, 14]. Для металлургических процессов практический интерес представляет интервал температур 900...1100 °С, когда восстановление твердым углеродом протекает до металлического железа с достаточно высокими скоростями.

Таблица. Результаты анализа продуктов восстановления ТРМ

Конечная температура нагрева, °С	Продукты восстановления ТРМ									
	С рудой					С концентратом				
	Состав, мас. %			α		φ		Состав, мас. %		
	$Fe_{\text{общ}}$	Fe^{+2}	$Fe_{\text{мет}}$	α	φ	$Fe_{\text{общ}}$	Fe^{+2}	$Fe_{\text{мет}}$	α	φ
500	47,4	14,5	–	10,0	–	43,4	13,4	–	10,1	–
600	44,0	16,5	–	12,2	–	49,2	15,2	–	10,1	–
700	46,2	24,5	–	17,3	–	49,0	22,4	–	14,9	–
800	48,5	28,4	–	19,0	–	51,5	29,3	–	18,5	–
900	65,2	31,1	34,1	67,8	52,3	66,0	27,0	39,0	72,4	59,1
1000	63,7	22,0	41,7	76,7	65,4	66,4	26,3	40,1	73,3	60,4
1100	67,6	19,7	47,9	80,4	70,9	59,7	15,1	44,6	83,0	74,7

α и φ – степень восстановления и металлизации, %.

Специфика торфа как восстановителя заключается в комплексности взаимодействия газообразных и твердых продуктов разложения торфа с оксидами железа. В низкотемпературной области (ниже 500 °С) восстановление обеспечивается газообразными продуктами разложения торфа. В основном это CO , H_2 , CH_4 и пары смолистых веществ.

Активному протеканию восстановления в низкотемпературной области способствует тесный контакт частиц торфа и руды и повышенная химическая активность твердых и газообразных компонентов, образующихся в момент разложения торфа. Кроме того, и частицы руды в интервале температуры 330...340 °С подвергаются разложению с выделением кристаллизационной воды гетита и гидрогетита [3], что также приводит к их химической активации.

Присутствие минеральных железосодержащих частиц в ТРМ не изменяет динамику газовыделения и разложения торфа в низкотемпературной области [7]. В то же время в зоне температур выше 600 °С начинает развиваться непосредственно взаимодействие углерода торфяного полукокса с оксидами железа Fe_3O_4 и FeO . Этот процесс сопровождается газификацией твердого углерода и, соответственно, выделением смеси газов $CO+CO_2$. В целом сложный процесс восстановления твердым углеродом лимитируется реакцией газификации, поэтому интенсивность процесса восстановления пропорциональна реакционной способности углеродистого вещества [15]. Торфяной полукок и кокс относятся к наиболее реакционноспособным видам углеродистых восстановителей. Именно эта активность торфяного кокса обеспечивает наблюдаемую высокую скорость восстановления при 800...900 °С.

Заключение

1. Изучено восстановление торфорудных материалов, содержащих исходную руду Бакчарского месторождения ($\text{Fe}_{\text{общ}}=46,3\%$) и ее концентрат ($\text{Fe}_{\text{общ}}=52\%$), при линейном нагреве со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температур $500\ldots 1100^\circ\text{C}$.
2. Получены восстановленные продукты со степенью металлизации $71\ldots 75\%$. Показано, что $10\ldots 12\%$ исходного кислорода Fe_2O_3 отнимают-

ся в низкотемпературном (до 600°C) интервале нагрева летучими продуктами разложения торфа, а $65\ldots 70\%$ — твердым углеродом торфяного кокса.

3. Для полной металлизации руды потребуются корректировка состава торфорудного материала в сторону увеличения содержания торфа на 25% , что соответствует содержанию 38% торфа в торфорудном материале с исходной рудой или 41% — с концентратом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ладыгичев М.Г., Чижикова В.М., Лобанов В.И. и др. Сырье для черной металлургии. Справочник. Т. 1. — М.: Машиностроение, 2001. — 896 с.
2. Леонтьев Л.И., Юсфин Ю.С., Малышева Т.Я. и др. Сырьевая и топливная база черной металлургии. — М.: ИКЦ Академкнига, 2007. — 304 с.
3. Западно-Сибирский железорудный бассейн / под ред. Ф.Н. Шахова. — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964. — 448 с.
4. Архипов В.С., Маслов С.Г., Долгов А.В., Каревская А.О. Свойства торфорудных материалов на основе бакчарской руды и торфа Васюганского месторождения // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 314. — № 1. — С. 44–47.
5. Бакшт Ф.Б., Пшеничкин А.Я. Каппаметрические исследования пород и руд Бакчарского месторождения // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири / под ред. В.Г. Емешева. — Томск: ЦНТИ, 2009. — С. 160–167.
6. Тихонов Н.В., Репа Н.Я., Иванова Е.А. Исследование процесса обогащения бакчарских руд // Проблемы геологии и освоения недр / под ред. В.А. Домаренко. — Томск: Изд-во ТПУ, 2009. — С. 867–868.
7. Смольянинов С.И. Теоретические основы и разработка метода комплексного использования торфа в химико-металлургических процессах: дис. ... докт. техн. наук. — Томск, 1973. — 370 с.
8. Ручкин И.Е. Производство железорудных окатышей. — М.: Металлургия, 1976. — 184 с.
9. Смольянинов С.И., Белихмаер Я.А., Икрин В.М. Кинетика газовыделения при термическом разложении торфа // Известия Томского политехнического института. — 1977. — Т. 300. — С. 13–15.
10. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургиздат, 1956. — 515 с.
11. Власов В.Г., Лисняк С.С. Кинетика восстановления окиси железа древесным углем // Известия вузов. Черная металлургия. — 1958. — № 7. — С. 45–52.
12. Байков А.А., Тумарев А.С. Восстановление окислов твердым углеродом // Известия АН СССР. — 1937. — № 1. — С. 25–47.
13. Власов В.Г., Лисняк С.С. Кинетика восстановления Fe_3O_4 и FeO твердым углеродом // Известия вузов. Черная металлургия. — 1958. — № 9. — С. 45–50.
14. Симонов В.К., Ростовцев С.Т. Некоторые вопросы кинетики и механизма восстановления окиси железа углеродом // Известия вузов. Черная металлургия. — 1960. — № 4. — С. 5–18.
15. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. — М.: Академкнига, 2007. — 464 с.

Поступила 05.02.2010 г.