

УДК 669.181.42

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТОРФОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОЦЕСС МЕТАЛЛИЗАЦИИ И КАЧЕСТВО МЕТАЛЛИЗОВАННОГО ПРОДУКТА ИЗ БАКЧАРСКОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ

В.С. Архипов, Н.А. Баскакова

Томский политехнический университет

E-mail: vsa@tpu.ru

Изучено восстановление торфорудных материалов, приготовленных на основе железной руды Бакчарского месторождения Томской области и торфа Васюганского месторождения. Испытаны четыре вида торфа при содержании 10, 20, 30 % торфа в расчёте на сухую торфорудную массу. Восстановление проведено в режиме линейного нагрева со скоростью 5 °С в минуту до конечных температур 500...1100 °С с интервалом в 100 °С. Получен металлизированный продукт со степенью металлизации при 1100 °С от 30 до 80 %. Установлено, что скорость восстановления и степень металлизации определяется содержанием торфа. Вид торфа не оказывает существенного влияния на скорость процесса восстановления.

Ключевые слова:

Торф, руда, восстановление, металлизация, состав.

Key words:

Peat, ore, reduction, metallization, composition.

Введение

Освоение Бакчарского железорудного месторождения Томской области рассматривается [1] как перспективное направление развития сырьевой базы для металлургии Урала и Сибири. Одним из вариантов переработки бакчарской железной руды является полная или частичная металлизация руды или её концентрата в процессах прямого восстановления с последующим металлургическим переделом в доменных или сталеплавильных печах.

В качестве металлургического топлива при металлизации железных руд Бакчарского месторождения могут быть использованы торфа северо-восточных отрогов Васюганского торфяного месторождения. Наиболее перспективны для металлургического использования участки Васюганского месторождения, занимающие водоразделы рек Шегарка – Икса – Бакчар – Парбиг (Бакчарское, Иксинское болото).

Первоочередной сырьевой базой для обеспечения торфом потребностей потенциального металлургического производства может служить торфяной массив, занимающий водораздел р. Бакчар – Икса, протянувшийся на 150 км от истоков этих рек до их впадения в р. Чая (Бакчарское болото). О структуре запасов этого торфяного массива можно судить по результатам детальной разведки 1985 г. участка № 5 у с. Кр. Бакчар [2]. Верховой торф, составляющий 24 % от общих запасов участка № 5, представлен фускум, магелланикум и ангустифолиум видами. Преобладающий на участке переходный торф (52 % запасов) представлен осоково-сфагновым, осоковым, древесно-осоковым, сфагновым видами. Среди низинных торфов (18 % запасов) доминируют осоковый, древесно-осоковый и древесные виды. Средняя степень разложения торфа R составляет 22 % при зольности 6,0 %. Преобладают на участке торфа средней и низкой степени разложения. Указанные торфа следует рассматривать как реальное сырьё для получения торфорудных материалов из бакчарской руды.

Целью работы было изучение влияния вида и содержания торфов, распространенных на Бакчарском болоте, на процесс восстановления торфорудных материалов (ТРМ), приготовленных на основе железной руды Бакчарского месторождения.

Методика эксперимента

Для приготовления торфорудных материалов отобраны 4 технологические пробы торфа весом по 100...150 кг (при влажности в залежи). 3 пробы отобраны на участке № 5 Васюганского торфяного месторождения (Бакчарское болото), а 4-я – севернее участка № 5 вблизи села Полянника. Верховые торфа представлены двумя образцами (табл. 1) средней (магелланикум-торф) и низкой (пушицево-сфагновый) степени разложения. Переходные торфа характеризуются повышенной (осоково-сфагновый) и высокой (осоковый) степенью разложения. Все 4 образца торфа относятся к типичным пластообразующим торфам, занимающим основной объём торфяных залежей на площади Бакчарского железорудного месторождения. Запасы таких торфов позволяют считать их реальным сырьём для производства по прямому восстановлению бакчарских руд.

Основным компонентом ТРМ являлась рудасыпучка, отобранная с площадки гидронамыва вблизи с. Полянника Бакчарского района. Руда представляет собой сыпучую массу бурого цвета, состоящую, в основном, из округлых блестящих оолитов и бобовин гетита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гидрогетита ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). 86 % всей массы руды представлено частицами размером 0,25...1,0 мм. Содержание железа общего в отобранном для исследования образце руды составило 46,3 %.

Для получения торфорудной массы с необходимой пластической прочностью сырой торф был подсушен до влажности 80...85 %. Руда была измельчена под сито 0,5 мм. С каждым образцом торфа приготовлены 3 состава ТРМ для:

- получения продукта с низкой степенью металлизации (10 % торфа и 90 % руды в расчёте на сухую торфорудную смесь);
- металлизации до 50 % общего железа (20 % торфа и 80 % руды);
- получения продукта с высокой степенью металлизации – до 80 % (30 % торфа и 70 % руды).

Таблица 1. Характеристика торфа месторождения Васюганское

Шифр образца торфа	Месторождение, пункт отбора	Ботанический состав		Тип, вид торфа
		Растения торфообразователи	Содержание, %	
397-M1	Васюганское, уч. 5 у с. Кр. Бакчар, п. «Тракт»	Сф. магелланикум	75	Верховой магелланикум $R=15...20\%$ $A^d=1,2\%$
		Сф. ангустифолиум	15	
		Сф. балтикум	5	
		Пушица	5	
		Древесина сосны	ед.	
397-M2	Васюганское, уч. 5 у с. Кр. Бакчар, п. «Водоем»	Сф. магелланикум	20	Верховой пушицево-сфагновый $R=5...10\%$ $A^d=3,5\%$
		Сф. ангустифолиум	25	
		Сф. балтикум	5	
		Пушица	45	
		Кустарнички	5	
397-M3	Васюганское, уч. 5 с. Польшанка, 2,5 км на СВ от него, п. «Польшанка»	К. лазиокарпа	15	Переходный осоково-сфагновый $R=45...50\%$ $A^d=3,6\%$
		К. рострата	75	
		К. лимоза	5	
		Шейхцерия	5	
		Сф. магелланикум	ед.	
397-M4	Васюганское, уч. 5 у с. Кр. Бакчар, п. «Осока»	К. лазиокарпа	45	Переходный осоково-сфагновый $R=35\%$ $A^d=5,9\%$
		Пушица	10	
		Шейхцерия	10	
		Вахта	5	
		Сф. магелланикум	20	
		Остатки древ. берёзы	5	
		Сф. ангустифолиум	5	

A^d – содержание золы.

Сырую торфомассу выстилали слоем 1...2 см и равномерно распределяли по нему измельченную руду. 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.

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 °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 температуры 20 °С. 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 муллит-кремнеземистую 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. 3).

Воздушно-сухие и восстановленные ТРМ испытывали на механическую прочность. С воздушно-сухими образцами проведены испытания на:

- раздавливание – на лабораторном гидравлическом прессе ПГЛ-5;
- истирание – во вращающемся барабане со стальными шарами при скорости вращения 150 об/мин в течение 10 мин. Показатель истираемости определяли как выход мелочи менее 3 мм, в процентах от загрузки.

С восстановленными ТРМ проведены испытания на раздавливание.

Обсуждение результатов

Воздушно-сухие ТРМ значительно отличаются по своей механической прочности. Как видно из полученных данных (табл. 2), прочность воздушно-сухих ТРМ на раздавливание изменяется в пределах 0,66...1,91 кН на образце. На прочность ТРМ существенно влияет вид торфа и соотношение торфа и руды в ТРМ.

Теоретические основы процесса получения прочного кускового материала на основе машиноформованного торфа обстоятельно исследовались с позиций физико-химической механики дисперсных систем [3]. 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 особенности ТРМ, связанные с влиянием минеральных добавок:

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

Высокой прочностью (1,84...1,91 кН на образец) отличаются образцы, содержащие 30 % торфа и 70 % руды. Из 4-х исследованных торфов наиболее прочную структуру ТРМ образует переходный осоково-сфагновый торф (397-M4) с повышенной степенью разложения $R=35\%$. Менее прочны ТРМ, полученные на основе верховых торфов

средней и низкой степени разложения (397-М1, 397-М2). Показатели прочности на раздавливание подтверждаются данными по истираемости ТРМ (табл. 2).

Таблица 2. Прочность воздушно-сухих ТРМ

Тип, вид торфа в составе ТРМ	Прочность на раздавливание, кН на образец			Прочность на истираемость, %		
	Состав торф/руда, мас. %			Состав торф/руда, мас. %		
	10/90	20/80	30/70	10/90	20/80	30/70
Верховой магелланикум 397-М1	0,96	1,27	1,84	100	64	90
Верховой пушицево-сфагновый 397-М2	1,43	1,58	1,9	63	79	95
Переходный осоковый 397-М3	0,78	0,87	1,3	100	85	31
Переходный осоково-сфагновый 397-М4	0,66	1,83	1,91	100	39	11

В технической литературе [11, 12] распространена размерность прочности железорудных окатышей кгс на образец (100 кгс=1 кН).

Влияние природы торфа на его свойства как связующего обусловлено структурой вещества торфа [4]. Формирование прочной структуры торфо-минеральных композиций зависит от нижеследующего ряда факторов.

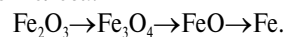
1. Содержание в торфе основных компонентов – волокна и гумуса.
2. Ориентировка этих компонентов в исходном торфе.
3. Взаимное расположение фрагментов торфяного волокна, слагающих каркас вещества торфа.
4. Связность частиц торфа друг с другом, в частности, характер связи торфяного волокна с мас-сой гумуса.

5. Размеры тканевых остатков, а также частиц и агрегатов гумуса.
6. Пористость вещества торфа.
7. Прочность волокна торфа.

Роль связующего играют гуминовые вещества. В верховых торфах они присутствуют в виде свободных гуминовых веществ желеобразной консистенции, которые формируют связность между грубыми растительными фрагментами при сушке торфа. В исследованных торфах каркас и структуры переплетения формируют травянистые растения – осоки, шейхцерия, пушица. Судя по ботаническому составу переходного осоково-сфагнового торфа 397-М4, можно считать оптимальным содержание 70 % травянистых остатков и 30 % сфагновых мхов при степени разложения $R=35\%$ (табл. 1).

Результаты анализа продуктов восстановления ТРМ позволяют охарактеризовать динамику превращения гетита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гидрогетита $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Динамика восстановления ТРМ представлена на рис. 1–3. В процессе восстановления изменяется фазовый состав железорудной составляющей в соответствии со ступенчатой схемой превращения оксидов железа от высшего окисла Fe_2O_3 до металлического железа.



По мере восстановления ТРМ содержание общего железа возрастает от 40...50 % при 500 °С до 55...63 % при 1100 °С. Более существенно изменяется содержание двухвалентного и металлического железа (рис. 1). Как видно из рис. 2, 3, восстановление с небольшими скоростями протекает уже в низкотемпературной области и при температуре 500 °С уже появляется двухвалентное железо в количестве 10...13 мас. %. Его содержание по мере восстановления возрастает до температуры

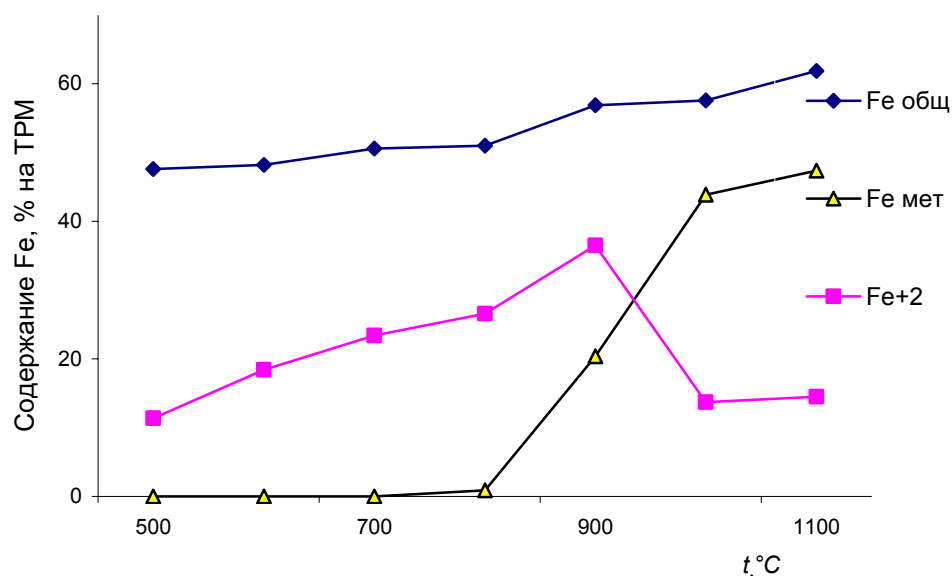


Рис. 1. Изменение содержания общего, закисного и металлического железа в процессе нагрева торфорудных материалов (30 % торфа 397-М3)

800...900 °С и затем начинает снижаться в связи с переходом двухвалентного железа в металлическое. Металлическое железо в незначительных количествах (1...2 %) обнаруживается уже при 800 °С и при дальнейшем нагреве возрастает вплоть до 1100 °С (рис. 1).

Как видно из полученных данных (рис. 2, 3), скорость восстановления неравномерна в разных температурных интервалах и существенно зависит от состава ТРМ. Можно выделить 3 температурных области восстановления:

- 1) низкотемпературная (ниже 800 °С), когда скорости процесса невелики, степень восстановления не превышает 20...25 %;
- 2) среднетемпературная в интервале 800...900 °С, когда скорость процесса максимальна, а степень восстановления возрастает до 65...75 %.
- 3) высокотемпературная, когда достигается наибольшая степень восстановления до 85...87 % (30 % торфа в составе ТРМ).

Представленные на рис. 2, 3 кривые характеризуют динамику восстановления ТРМ, полученных из торфов, существенно отличающихся по своей природе (ботанический состав, степень разложения). Как видно из этих данных, заметного влияния природа торфа на характер восстановления не оказывает. В то же время на скорость восстановления существенно влияет содержание торфа в ТРМ. Особенно ярко это влияние выражено на последнем высокотемпературном этапе восстановления. Чем выше содержание торфа, тем выше скорость превращения и степень восстановления конечного продукта. Если при содержании торфа в составе ТРМ 10 % степень восстановления полученного продукта не превышает 60 %, то при содержании торфа 30 % степень восстановления достигает 85 % (рис. 2, 3).

Сложная форма кривых восстановления $\alpha-t$ обусловлена механизмом и кинетикой твердофазного восстановления оксидов железа, а также осо-

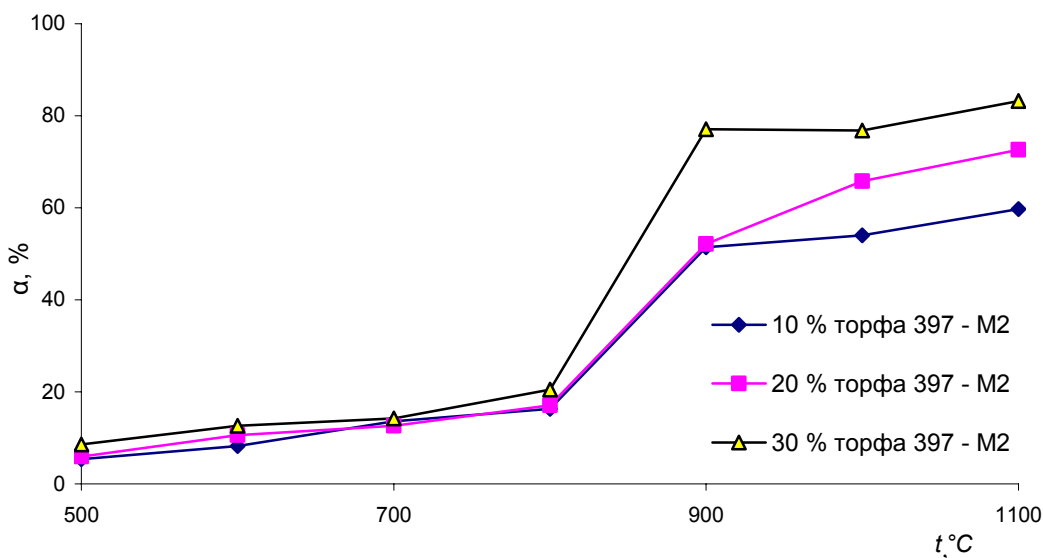


Рис. 2. Влияние состава ТРМ на степень восстановления α в режиме линейного нагрева

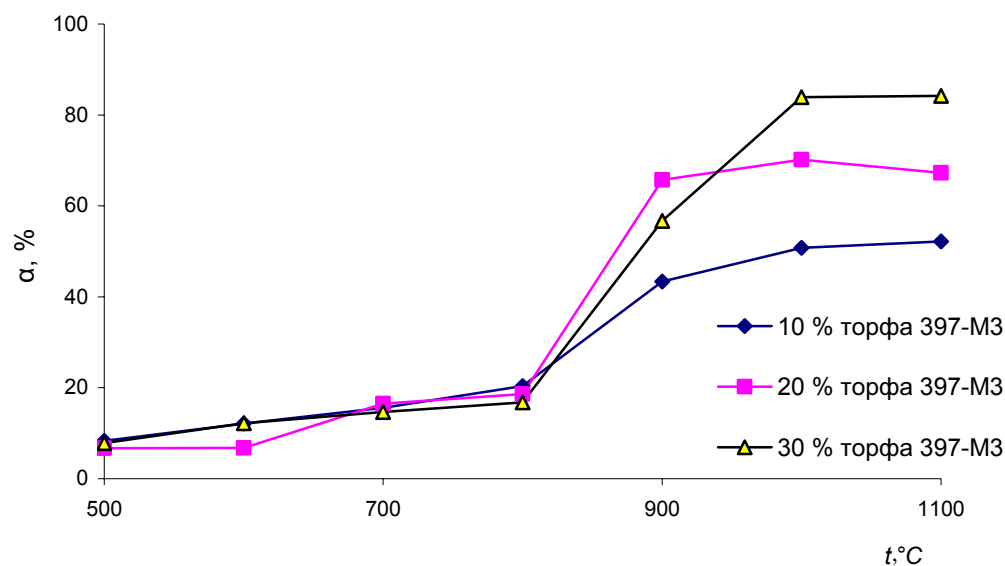


Рис. 3. Влияние состава ТРМ на степень восстановления α в режиме линейного нагрева

бенностями торфа как восстановителя. Судя по полученным данным, переход $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ имеет место уже в низкотемпературной области до 500 °С. Из экспериментальных работ по твердофазному восстановлению известно, что с измеримой скоростью восстановление Fe_2O_3 твердым углеродом протекает при температуре 550 °С [5], 600 °С [6], магнетита Fe_3O_4 – 710...800 °С [5, 7]. Полная металлизация Fe_2O_3 твердым углеродом достигается по разным источникам [7, 8] при температурах не ниже 875...980 °С. Полученные нами данные по низкотемпературному этапу восстановления связаны со спецификой торфа как восстановителя.

Особенностью торфа является комплексное взаимодействие газообразных и твердых продуктов разложения торфа с оксидами железа. Из кинетики термического разложения торфа [9] известно, что основные процессы термического разложения торфа при линейном подъеме температуры (5 °С/мин) протекают в интервале 150...500 °С. 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. 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 .

Таким образом, парогазовые продукты термического разложения торфа обеспечивают восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и частично до FeO , что соответствует степени восстановления $\alpha=10...15$ %. 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 %.

При температуре 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 $\text{CO}+\text{CO}_2$. В целом сложный процесс восстановления твердым углеродом лимитируется реакцией газификации, поэтому интенсивность процесса восстановления пропорциональна реакционной способности углеродистого вещества [10]. Торфяной полукокс и кокс относятся к наиболее реакционно-способным видам углеродистых восстановителей. Именно эта активность торфяного кокса обеспечивает наблюдаемую высокую скорость восстановления при 800...900 °С.

Из анализа кривых восстановления (рис. 2, 3) видно, что до степени восстановления $\alpha=50$ % ТРМ разного состава восстанавливаются с близкими скоростями. Различия в скорости восстановления становятся существенными на последнем этапе восстановления при $\alpha>50$ %. На этом этапе скорость процесса определяется содержанием углерода. Соответственно, недостаток углерода ограничивает скорость процесса и достигаемую степень восстановления. При максимальном содержании торфа в ТРМ 30 % полная металлизация не достигается, и ее максимальное значение составило 80 % при степени восстановления $\alpha=86,5$ % (табл. 3).

В процессе нагрева структура ТРМ претерпевает значительные изменения вследствие протекающих процессов коксования торфа и восстановления оксидов железа. По результатам измерений восстановленных образцов определена величина усадки, которая в интервале температур 500...1100 °С возрастает в среднем от 10 до 45 %. Наиболее высокое значение усадки отмечено в образцах ТРМ с 30 % верхового пушицево – сфагнового торфа 397-М2: от 31 до 51 % при нагреве от 500 до 1100 °С. Прочность воздушно-сухих об-

Таблица 3. Изменение степени восстановления и металлизации ТРМ в процессе нагрева от 500 до 1100 °С

Состав ТРМ (торф/руда, мас. %)	Степень восстановления, %							Степень металлизации, %		
	Температура нагрева, °С							Температура нагрева, °С		
	500	600	700	800	900	1000	1100	900	1000	1100
Верховой магелланикум-торф 397-М1 ($R=15...20$ %)										
10/90	4,9	9,1	14,5	19,3	40,0	48,5	56,0	11,0	23,6	34,8
20/80	5,6	9,5	12,7	19,1	53,8	60,6	82,6	33,2	41,6	74,2
30/70	6,9	10,9	13,5	20,5	56,1	62,5	86,3	34,9	44,4	79,7
Верховой пушицево-сфагновый торф 397-М2 ($R=5...10$ %)										
10/90	5,4	8,2	13,6	16,3	51,4	54,0	59,7	28,3	31,8	40,0
20/80	5,9	10,6	12,6	17,1	52,1	65,8	72,6	29,0	49,3	61,3
30/70	8,6	12,6	14,2	20,5	77,1	76,8	83,2	48,6	65,6	75,1
Переходный осоковый торф 397-М3 ($R=45...50$ %)										
10/90	8,3	12,1	15,6	20,4	43,4	50,8	52,2	16,2	26,2	29,0
20/80	6,7	6,8	16,5	18,6	65,7	70,2	67,3	49,3	55,5	51,6
30/70	7,8	12,2	14,7	16,8	56,7	83,9	84,2	35,8	76,2	76,5
Переходный осоково-сфагновый торф 397-М4 ($R=35$ %)										
10/90	7,3	9,4	15,5	34,8	42,9	48,9	49,6	15,2	22,7	25,0
30/70	10,5	13,2	18,1	23,5	81,7	86,6	87,9	–	80,1	82,1

разцов при нагреве падает вследствие разложения торфа от 1...2 кН (100...200 кгс) до 0,12...0,2 кН на образец, прогретый до 500 °С. Минимум прочности ТРМ при температурах 900...1000 °С связан с разрушением фазы Fe_3O_4 и FeO и появлением металлического железа. В составах с низким содержанием торфа 10 % при 1000...1100 °С образуются прочные структуры, в которых роль связующего играет легкоплавкая фаза FeO [11]. При степени восстановления более 50 % содержание FeO достаточно для образования спекшегося продукта с прочностью, достигающей 1...6 кН на образец.

Выводы

1. Изучено влияние состава торфорудных материалов, содержащих бакчарскую железную руду и торф Васюганского месторождения Томской области, на процесс восстановления и качество металлизированного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазуров А.К., Боярко Г.Ю., Емешев В.Г., Комаров А.В. Перспективы освоения Бакчарского железорудного месторождения, Томская область // Руды и металлы. – 2006. – № 2. – С. 64–70.
2. Инишева Л.И., Архипов В.С., Маслов С.Г., Михантьева Л.С. Торфяные ресурсы Томской области и их использование. – Новосибирск: СО РАСХН, 1995. – 85 с.
3. Смольянинов С.И. Теоретические основы и разработка метода комплексного использования торфа в химико-металлургических процессах: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 1973. – 370 с.
4. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Косов В.И. Физические свойства торфа и торфяных залежей. – Минск: Наука и техника, 1985. – 240 с.
5. Власов В.Г., Лисняк С.С. Кинетика восстановления окиси железа древесным углем // Известия вузов. Черная металлургия. – 1958. – № 7. – С. 45–52.
6. Байков А.А., Тумарев А.С. Восстановление окислов твердым углеродом // Известия АН СССР. Отд. техн. наук. – 1937. – № 1. – С. 25–47.
7. Власов В.Г., Лисняк С.С. Кинетика восстановления Fe_3O_4 и FeO твердым углеродом // Известия вузов. Черная металлургия. – 1958. – № 9. – С. 45–50.
8. Симонов В.К., Ростовцев С.Т. Некоторые вопросы кинетики и механизма восстановления окиси железа углеродом // Известия вузов. Черная металлургия. – 1960. – № 4. – С. 5–18.
9. Смольянинов С.И., Белихмаер Я.А. Кинетика газовой выделенной при термическом разложении торфа // Известия Томского политехнического института. – 1977. – Т. 300. – С. 13–15.
10. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – М.: Академкнига, 2007. – 464 с.
11. Малышева Т.Я., Долицкая О.А. Петрография и минералогия железорудного сырья. – М.: МИСиС, 2004. – 424 с.
12. Ручкин И.Е. Производство железорудных окатышей. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
2. Наибольшую прочность воздушно-сухих торфорудных материалов (до 1,9 кН на образец) обеспечивает переходный осоково-сфагновый торф средней степени разложения при содержании 30 % на сухую массу.
3. При повышении содержания торфа в торфорудных материалах от 10 до 30 % степень металлизации руды в продукте восстановления возрастает от 30 до 80 %.
4. Механическая прочность восстановленного продукта зависит от состава торфорудного материала; прочная структура образуется при пониженном содержании торфа – 10 % в расчёте на сухие материалы (торф, руда).
5. Для получения прочных торфорудных материалов рекомендуется использовать торфа со степенью разложения 25...35 %, содержащие 70 % остатков травянистых растений (осоки, пушица, шейхцерия) и 30 % сфагновых мхов.

Поступила 16.02.2011 г.