ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ВТОРИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГОРЯЧЕБРИКЕТИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА С ЦЕЛЬЮ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ СОХРАНЕНИЯ ЕГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ

А. С. ТИМОФЕЕВА, канд. техн. наук, профессор кафедры металлургии и металловедения, uked@yandex.ru;

Т. В. НИКИТЧЕНКО, канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии и металловедения;

А. А. КОЖУХОВ, д-р техн. наук, доцент кафедры металлургии и металловедения;

Н. И. МАЗУР, магистрант кафедры металлургии и металловедения

(Старооскольский технологический институт им. А.А. Угарова (филиал)

Национального исследовательского технологического университета "МИСиС", Россия, г. Старый Оскол)

Аннотация. Горячебрикетированное железо (ГБЖ), как и металлизированные окатыши, в процессе транспортировки и хранения подвержено окислению. Для прогнозирования допустимой длительности хранения ГБЖ с сохранением металлургической ценности важно располагать научно обоснованными данными о скорости вторичного окисления брикетов. В отечественной и зарубежной практике представлены методы и способы определения скорости вторичного окисления металлизированных окатышей, а проблема вторичного окисления ГБЖ в научно-технической литературе практически не освещена. Для определения скорости вторичного окисления ГБЖ на кафедре металлургии и металловедения Старооскольского технологического института им. А.А. Угарова (филиал) Национального исследовательского технологического университета "МИСиС" разработано и опробовано два метода. Первый, весовой, основан на определении изменения содержания металлического железа в ГБЖ в течение длительного времени хранения. В ходе эксперимента через каждые 12 ч в течение месяца измерялась масса каждого брикета. Результат определения содержания металлического железа по эксперименту и по химическому анализу дает расхождение менее 1 %. Весовой метод позволяет получить значения реакционной способности ГБЖ без особых затрат, но требует проводить достаточно длительные эксперименты до полного удаления влаги из исследуемых образцов. Другой метод — определение скорости поглощения кислорода брикетами в закрытом сосуде. Он позволяет определять реакционную способность восстановленного железа в течение относительно короткого интервала времени, обеспечивает достаточную достоверность при испытаниях брикетов. На его основе разрабатывается методика определения скорости вторичного окисления ГБЖ, отвечающая запросам реального производства. При осуществлении погрузо-разгрузочных операций брикеты могут частично разрушаться. Образующиеся фрагменты различного класса крупности подвержены более высокой степени окисления, что снижает металлургическую ценность ГБЖ. В связи с этим продолжены исследования скорости окисления ГБЖ в зависимости от содержания фрагментов различного размера и доработка методики определения скорости вторичного окисления ГБЖ.

Ключевые слова: металлизированный продукт, металлизированные окатыши, горячебрикетированное железо, реакционная способность, методика определения скорости вторичного окисления, металлургическая ценность.

Ссылка для цитирования. Тимофеева А.С., Никитченко Т.В., Кожухов А.А., Мазур Н.И. Исследование скорости вторичного окисления горячебрикетированного железа с целью прогнозирования длительности сохранения его металлургической ценности // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 3. С. 322–326.

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-3-322-326

STUDY OF HOT BRIQUETTED IRON SECONDARY OXIDATION SPEED AIMED AT FORECASTING OF ITS METALLURGICAL VALUE RETENTION DURATION

A. S. TIMOFEEVA, PhD (Tech), Prof., Dpt of metallurgy and metal science, uked@yandex.ru;

T. V. NIKITCHENKO, PhD (Tech), Prof. Ass., Dpt of metallurgy and metal science;

A. A. KOZHUKHOV, HD (Tech), Prof. Ass., Dpt of metallurgy and metal science;

N. I. MAZUR, undergraduate, Dpt of metallurgy and metal science

(Stary Oskol Technological Institute after A.A. Ugarov, branch of National Research Technological University "MISiS", Russia, Stary Oskol)

Abstract. Hot briquetted iron (HBI), as also metallized pellets, undergo oxidation during transportation and storing. To forecast acceptable duration of HBI storing with metallurgical value retention it is important to have scientifically based data on the briquettes secondary oxidation speed. Methods of determining metallized pellets secondary oxidation speed are presented in domestic and foreign practice, but the matter of HBI secondary oxidation in scientific and technical literature practically is not covered. To determine HBI secondary oxidation speed two methods elaborated and tested at the Department of metallurgy and metal science of Stary Oskol Technological Institute after A.A. Ugarov (branch of National Research Technological University "MISiS"). The first – weighting method – based on determining of metal iron content change in HBI during a long term storing. During the experiment the mass of each briquette was weighted every 12 h within a month. The result of metal iron content determining by the experiment and by a chemical analysis had a difference of less than 1%. The weighting method enables to obtain the HBI reaction ability values

without particular expenses, but requires carrying out long term enough experiments until complete moisture removal out of the studied samples. The other method – determination of oxygen absorption speed by briquettes in a closed vessel. It enables determining the reaction ability of the reduced iron within a comparatively short period, enables sufficient reliability during the briquettes testing. Based on it a methodology elaborated for determining of HBI secondary oxidation speed, meeting the requirements of real production. During loading-unloading operations, briquettes can partially go to ruin. The forming fragments of different sizes undergo a higher degree of oxidation that decreases the HBI metallurgical value. In view of this, studies of HBI oxidation speed continue depending on different sizes content and finalization of the methodology of determination of HBI secondary oxidation speed.

Key words: metallized product, metallized pellets, hot briquetted iron, reaction ability, methodology of secondary oxidation speed determination, metallurgical value.

For citation. Timofeeva A.S., Nikitchenko T.V., Kozhukhov A.A., Mazur N.I. Study of hot briquetted iron secondary oxidation speed aimed at forecasting of its metallurgical value retention duration. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2019, vol. 75, no. 3, pp. 322–326. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-3-322-326

Горячебрикетированное железо (ГБЖ) производится прессованием свежизготовленных металлизованных окатышей при температуре около 700 °С. Затем ГБЖ охлаждается водой, подаваемой форсунками, при этом брикеты могут претерпевать разрушения. После охлаждения происходит грохочение ГБЖ и складирование. В зависимости от свойств металлизованных брикетов, таких как прочность, химический состав, плотность, влажность, они могут иметь разную скорость окисления [1]. Ниже представлены физико-химические характеристики железорудных брикетов, которые влияют на их вторичное окисление [2, 3].

Химический состав является наиболее важной характеристикой для потребителя брикетов, так как в зависимости от химического состава оценивается металлургическая ценность сырья, в основном по содержанию железа металлического и общего.

Для ГБЖ важным показателем является плотность брикета, по которой определяют возможность транспортирования брикетов морским транспортом, минимально допустимое значение составляет 5 кг/дм³, согласно кодексу ИМО. Содержание влаги в брикетах в соответствии с требованиями кодекса ИМО не должно превышать 3 %.

Исследование вторичного окисления и скорости окисления металлизованного сырья (окатышей) производилось несколькими методами.

В 2007 г. в Лондоне состоялась 4-я ежегодная конференция по рынку перевозок сухих навалочных грузов. На ней с техническим отчетом о реактивности, безопасной погрузке, разгрузке и перевозке продуктов железа прямого восстановления выступил Оскар Дэм [Ассоциация производителей ГБЖ (HBIА). Технический комитет и Транспортный комитет] [4].

Представленные в отчете результаты промышленного тестирования показали, что реакционная способность у разных металлизованных продуктов различна. ГБЖ имеет самую маленькую реакционную способность, равную 0,05 нм³/(т·сут.), металлизованные окатыши — более 0,125 нм³/(т·сут.), металлизованная мелочь —

0,075 нм³/(т·сут.). Это говорит о том, что при наличии фракций ГБЖ различного размера в массе целых брикетов может выделяться больше тепла при их хранении и транспортировке.

В 1984 г. специалисты фирмы HYL для определения вторичного окисления металлизованных продуктов (окатышей различных способов производства и ГБЖ) применяли метод испытания, описанный Г. Нагелем [5, 6].

В результате этого исследования обнаружили, что реакционная способность высокоуглеродистых окатышей практически аналогична реакционной способности ГБЖ и значительно ниже, чем реакционная способность металлизованных окатышей с содержанием углерода менее 1 %. Это испытание состоит в следующем. Реакционная способность материала массой 500 г, помещенного в колбу (рис. 1), определяется: на воздухе и в материале в сухом виде; на воздухе и в материале, смоченном пресной водой; на воздухе и в материале, смоченном солевой (5 %-ный раствор NaCl) водой. Температура металлизованного материала составляет примерно 50 °С. Снимаются показания изменения разности высот столбов жидкости в манометре и температуры в сосуде каждые 10 мин в течение испытания.

После каждого снятия показания столб возвращается в нулевое положение, открывая доступ кислорода в систему. Рассчитывается количество потребленного кислорода за каждый час.

Все пробы были приготовлены и обрабатывались в одинаковой форме с целью проведения реального сравнения.

Реакционная способность металлизованных окатышей с содержанием углерода менее 1 % возрастает в присутствии воды и достигает уровня 40 л O₂/(т·ч), и хотя она с течением времени снижается, тем не менее сохраняется на высоком уровне 20 л O₂/(т·ч). У металлизованных углеродистых окатышей реакционная способность очень низкая и находилась все время в пределах до 1,5 л O₂/(т·ч), а у ГБЖ — около нуля в течение всего испытания.

Рис. 1. Прибор, используемый для замера скорости потребления кислорода или выделения водорода:
1 — колба (реакционный сосуд); 2 — металлизированный продукт; 3 — термометр для определения температуры; 4 — манометр для определения перепада давления в колбе относительно атмосферного; 5 — краны

Fig. 1. The device used for measuring speed of oxygen consumption or hydrogen emission:
1 — bulb (reaction vessel); 2 — metallized product;
3 — thermometer for temperature determining;
4 — manometer for measuring pressure difference in the bulb comparing with atmosphere; 5 — valves

Реакционная способность металлизированных окатышей резко возрастает при контакте с соленой водой и сохраняет значение на уровне 60 л O_2 /(т·ч). У металлизированных углеродистых окатышей реакционная способность также слегка увеличивается в присутствии соленой воды, но находится на очень низком уровне, в пределах менее 3 л O_2 /(т·ч). У ГБЖ реакционная способность практически нулевая в течение всего эксперимента.

Следующий метод определения вторичного окисления — метод технологии Midrex. Приборы, применяемые для определения реакционной способности, аналогичны представленным на рис. 1, только использовалась не колба, а сосуд в виде параллелепипеда.

В реакционный резервуар помещается приблизительно 1,3 кг образца. Реакционная камера (сосуд) закрывается крышкой и герметизируется, затем продувается воздухом (20 л/мин) в течение 0,5 мин. Далее к нему присоединяется манометр. Обычная периодичность записи перепада давления — 1 раз в минуту для активных образцов. После завершения испытания реакционный сосуд заполняется до краев свежей водой и взвешивается. Затем вода сливается из сосуда, сосуд снова взвешивается и проводится взвешивание влажных окатышей. Рассчитывается реакционная способность окатышей.

Методы определения вторичного окисления металлизированного сырья, описанные в технической литературе, не применимы для определения скорости окисления ГБЖ. Методы технологии Midrex, применяемые на Оскольском элек-

трометаллургическом комбинате, и технологии HYL используются в основном для металлизированных окатышей.

Для ГБЖ они не совсем подходят в связи с тем, что 20 мин для регистрации перепада давления явно недостаточно. К тому же в используемых установках в этих методах размеры предлагаемых сосудов не позволяют поместить целые брикеты.

Для определения скорости вторичного окисления ГБЖ на кафедре металлургии и металловедения Старооскольского технологического института (СТИ) Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «МИСиС» был разработан и опробован весовой метод. Исследовалось три вида образцов брикетов, взятых с охлаждающего конвейера одной партии производства: первый — был высушен в печи при температуре 100 °С в течение 3 ч до абсолютно сухого состояния, второй — влажный после охлаждающего конвейера, третий — с остаточной влажностью после охлаждающего конвейера был покрыт суспензией для уменьшения вторичного окисления. Брикеты укладывались на пластмассовую подставку в атмосферной среде и через каждые 12 ч в течение месяца измерялась масса каждого брикета [7].

В результате эксперимента установлено, что масса просушенного брикета изменилась незначительно — в пределах погрешности прибора. Это свидетельствует о том, что при длительной сушке при температуре 100 °С на поверхности брикета образовалась оксидная пленка, которая препятствует дальнейшему проникновению кислорода в брикет.

Масса брикета с покрытием в первоначальный момент заметно уменьшилась за счет испарения влаги из суспензии. Это подтверждают результаты эксперимента с влажным брикетом, отобранные после охлаждающего конвейера. Однако первоначальное уменьшение массы этого брикета было меньше, чем изменение массы брикета, покрытого суспензией. Вода, находящаяся во влажном брикете, способствовала, скорее всего, его незначительному окислению. Определить количество кислорода, поглощенного влажным брикетом в результате вторичного окисления по изменению его массы, оказалось возможным по истечении 17 сут., когда испарение воды практически закончилось. В это время изменение массы брикета происходит только за счет его вторичного окисления.

Результат определения содержания металлического железа по эксперименту и по химическому анализу дает расхождение менее 1 %.

Авторами разработан еще один экспериментальный способ определения вторичного окисления ГБЖ — метод перепада давления в реакционном сосуде [8].

Реакционным сосудом служил вакуумный эксикатор объемом 1,5 л, в который помещались брикеты. Для фиксации перепада давления в эксикаторе при вторичном окислении брикетов подключался микроманометр Testo-510, для точного измерения массы использовались аналитические весы. Регистрация содержания кислорода проводилась анализатором кислорода АКПМ-1-02. Брикеты помещались в эксикатор, который герметично закрывался (рис. 2).

Рис. 2. Установка для определения реакционной способности любого металлизированного продукта:
1 — эксикатор с выводным краном; 2 — крышка эксикатора; 3 — электронный микроманометр; 4 — груша для более быстрого прохода газа через анализатор; 5 — анализатор кислорода; 6 — аналитические весы; 7 — узел развода газа из эксикатора на анализатор

Fig. 2. The facility for determining reaction ability of any metallized product:

1 — exiccator with outlet valve; 2 — cover of the exiccator; 3 — electronic micro-manometer; 4 — pear for quicker gas pass through analyzer; 5 — oxygen analyzer; 6 — analytical scales; 7 — gas distribution unit from exiccator to analyzer

С течением времени содержание кислорода в эксикаторе уменьшалось за счет вторичного окисления ГБЖ. Давление в эксикаторе тоже изменялось, что показывал микроманометр [9]. По изменению содержания кислорода, объему эксикатора и показаниям микроманометра на основе термодинамических формул рассчитано количество кислорода, поглощенного ГБЖ за единицу времени. Реакционная способность ГБЖ составила $0,05 \text{ нм}^3/(\text{т} \cdot \text{сут})$.

Рассмотренные выше методы, разработанные на кафедре металлургии и металловедения СТИ НИТУ «МИСиС», имеют как достоинства, так и недостатки. Весовой метод позволяет получить значения реакционной способности ГБЖ без особых затрат, но требует проводить достаточно длительные эксперименты до полного удаления

влаги из исследуемых образцов. Второй метод определения реакционной способности ГБЖ дает быстрый результат — в течение часа можно определить реакционную способность брикетов.

В настоящее время в СТИ НИТУ «МИСиС» разрабатывается методика исследования скорости вторичного окисления ГБЖ на основе второго метода, отвечающего запросам реального производства.

На начальном этапе проведены эксперименты с целыми брикетами, степень металлизации снизилась на 0,45 % за месяц при условии их нахождения при нормальных условиях в атмосфере, что соответствует данным химического состава брикета, полученным после эксперимента [9].

Зная скорость вторичного окисления брикетов, можно спрогнозировать допустимую длительность хранения ГБЖ с сохранением металлургической ценности при условии постоянства во времени его реакционной способности при нормальных условиях. Для этого необходимо рассчитать реакционную способность ГБЖ на основе результатов экспериментальных данных. Затем определить количество окисленного железа в единицу времени. По скорости поглощения кислорода брикетами, начальному химическому составу ГБЖ, на основе химических реакций определяется скорость окисления железа в брикетах, а по полученным данным легко определить, сколько времени может храниться ГБЖ с сохранением металлургической ценности.

Таким образом, на кафедре металлургии и металловедения СТИ НИТУ «МИСиС» разработаны два способа экспериментального определения скорости вторичного окисления ГБЖ, позволяющие рассчитать его реакционную способность и спрогнозировать длительность хранения ГБЖ с сохранением металлургической ценности. При осуществлении погрузо-разгрузочных операций брикеты частично могут разрушаться, образуя фрагменты различного класса крупности, которые могут увеличить изменение степени металлизации ГБЖ, что невыгодно для дальнейшего его передела. Поэтому на кафедре продолжают исследования по скорости окисления ГБЖ в зависимости от содержания фрагментов различного размера. Методика определения скорости вторичного окисления ГБЖ в связи с этим будет доработана.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Никитченко Т.В. Исследование и разработка технологии производства горячебрикетированного железа из концентратов КМА на промышленной установке металлзации HYL-III: Дис. ... канд. техн. наук. — Липецк, 2007. — 167 с.
2. Гиммельфарб А.И., Неменов А.М., Тарасов Б.Е. Металлизация и электроплавка железорудного сырья. — М.: Metallurgiya, 1981. — 152 с.
3. James W. Brown. Electric arc furnace steelmaking with sponge iron // *Ilafa direct reduction Congress Latin American iron and steel institute*. 1997. July 10–14.
4. Дэм О. Технический отчет о реактивности, безопасной погрузке, разгрузке и перевозке продуктов железа прямого восстановления // 4-я ежегодная конференция по рынку перевозок сухих навалочных грузов. АП ГБЖ (НВИА), Лондон, 9 и 10 мая 2007 г.
5. Nagel H. Die Oxydation des Eisenschwamms: Doctor — Thesis, Technische Hochschule Aachen, 1973.
6. Nagel H. Effect of sea transport on sponge iron and the measurements of these effects // *Economic Commission for Europe Steel Committee. Seminar on the utilization of pre-reduced materials in iron and steel making*. — Bucharest, Rumania, 24–28 May 1976.
7. Тимофеева А.С., Никитченко Т.В., Кожухов А.А., Махмудов Д.Д. Исследование процесса вторичного окисления горячебрикетированного железа весовым методом // *Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство: материалы Пятнадцатой Всерос. научно-практич. конф.*, 21–23 ноября 2018 г. — Старый Оскол, 2018. С. 139–142.
8. Ёкубжонов Ш.З., Короткова Л.Н., Тимофеева А.С. Методика определения окисления горячебрикетированного железа методом перепада давления // *Сб. материалов Пятнадцатой Всерос. научно-практич. конф.*, 21–23 ноября 2018 г. — Старый Оскол, 2018. С. 54–57.
9. Мазур Н.И., Тимофеева А.С. Прогнозирование длительности сохранения металлургических свойств горячебрикетированного железа // *Сб. материалов VI Междунар. научно-практич. конф. — Пенза: МЦНС “Наука и просвещение”*. 2019. С. 94–97.

Поступила 29 января 2019 г.

REFERENCES

1. Nikitchenko T.V. *Issledovanie i razrabotka tekhnologii proizvodstva goryachebriketirovannogo zheleza iz kontsentratorov KMA na promyshlennoi ustanovke metallizatsii HYL-III. Diss. kand. tekhn. nauk* [Study and elaboration of a technology of HBI production from KMA concentrates at an industrial facility HYL-III. Cand. Sci. Dis.]. Lipetsk, 2007, 167 p. (In Russ.).
2. Gimmel'farb A.I., Nemenov A.M., Tarasov B.E. *Metallizatsiya i elektropavka zhelezorudnogo syr'ya* [Metallization and electric smelting of iron ore raw material]. Moscow: Metallurgiya, 1981, 152 p. (In Russ.).
3. James W. Brown. Electric arc furnace steelmaking with sponge iron. *Ilafa direct reduction Congress Latin American iron and steel institute*, 1997, July, pp. 10–14.
4. Dem O. *Tekhnicheskii otchet o reaktivnosti, bezopasnoi pogruzke, razgruzke i perezovke produktov zheleza pryamogo vosstanovleniya* [Technical report about reactivity, safe loading, unloading and handling DRI]. 4-ya ezhegodnaya konferentsiya po rynku perezovok sukhikh navalochnykh грузов. AP GBZH (NBIA), London, 9 i 10 maya 2007 g. [4th Annual Conference on the Dry Bulk Cargo Market. AP HBZH (NBIA), London, May 9 and 10, 2007].
5. Nagel H. Die Oxydation des Eisenschwamms: Doctor. Thesis. Technische Hochschule Aachen, 1973.
6. Nagel H. Effect of sea transport on sponge iron and the measurements of these effects. *Economic Commission for Europe Steel Committee. Seminar on the utilization of pre-reduced materials in iron and steel making*, Bucharest, Rumania, 24–28 May, 1976.
7. Timofeeva A.S., Nikitchenko T.V., Kozhukhov A.A., Makhmudov D.D. *Issledovanie protsesssa vto-richnogo okisleniya goryachebriketirovannogo zheleza vesovym metodom* [Study of the HBI secondary oxidation process by a weighing method]. *Sovremennye problemy gorno-metallurgicheskogo kompleksa. Nauka i proizvodstvo: materialy Pyatnadsatoy Vseros. nauchno-praktich. konf.*, 21–23 noyabrya 2018 g. [Modern problems of the mining and metallurgical complex. Science and production: materials of the Fifteenth Vseros. scientific and practical Conf., November 21–23, 2018]. Staryi Oskol, 2018, pp. 139–142. (In Russ.).
8. Ekubzhonov Sh.Z., Korotkova L.N., Timofeeva A.S. *Metodika opredeleniya okisleniya goryachebriketirovannogo zheleza metodom perepada davleniya* [A methodology for determining of HBI oxidation by a method of pressure drop]. *Sb. materialov Pyatnadsatoy Vseros. nauchno-praktich. konf.*, 21–23 noyabrya 2018 g. [Sat. materials of the Fifteenth Vseros. scientific and practical Conf., November 21–23, 2018]. Staryi Oskol, 2018, pp. 54–57. (In Russ.).
9. Mazur N.I., Timofeeva A.S. *Prognozirovanie dlitel'nosti sokhraneniya metallurgicheskikh svoystv goryachebriketirovannogo zheleza* [Forecasting of duration of HBI metallurgical properties retention]. *Sb. materialov VI Mezhdunar. nauchno-praktich. konf.* [Sat. Materials VI Intern. scientific and practical conference]. Penza: MTsNS “Nauka i prosveshchenie”, 2019, pp. 94–97. (In Russ.).

Received 29 January 2019