

Ильяшов Михаил Александрович

Pyashov Michail Alexandrovitch
ПрАО «Донецксталь» - металлургический завод»
JSC «Donetskstal» - «metallurgical plant»
Первый заместитель Генерального директора
First deputy of General director
Доктор технических наук/Профессор

Олейник Виктория Александровна

Oleinik Viktoria Alexandrovna
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
Institute of biocolloidal chemistry named by F.D. Ovcharenko NAS of Ukraine
Аспирант/Graduate student
E-Mail: viktorija_zubkova@ukr.net

Ковзун Игорь Григорьевич

Kovzun Igor Grigorivitch
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
Institute of biocolloidal chemistry named by F.D. Ovcharenko NAS of Ukraine
Ведущий научный сотрудник
Leading researcher
Доктор химических наук/Профессор

Панько Андрей Валентинович

Panko Andrij Valentinovitch
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
Institute of biocolloidal chemistry named by F.D. Ovcharenko NAS of Ukraine
Научный сотрудник/Research scientist
Кандидат химических наук
E-Mail: wiz@list.ru

Проценко Ирина Тимофеевна

Protsenko Irina Timofeevna
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
Institute of biocolloidal chemistry named by F.D. Ovcharenko NAS of Ukraine
Старший научный сотрудник
Senior researcher
Кандидат технических наук/Старший научный сотрудник
E-Mail: protsenkoit@ukr.net

05.00.00 – Технические науки

Коллоидные нанотехнологии в процессах прямого восстановления и обогащения железорудных материалов

Colloidal nanotechnologies in direct reduction and beneficiation processes of ferrous materials

Аннотация: Рассмотрены современные эффективные способы применения элементов коллоидных нанотехнологий в процессах прямого восстановления железорудных материалов, особенно биокolloидного происхождения, с использованием недорогих углеродных восстановителей. Отмечено, что эффективность процесса обогащения металлизированного материала может быть также существенно увеличена при учете коллоидно-химических закономерностей влияния щелочных наноструктурных образований на удаление примесей силикатов, фосфатов, арсенатов и серных соединений. Показаны преимущества предложенного метода прямого восстановления железа и его очистки: переработка руд без их предварительного обогащения, снижение температуры обжига шихты, эффективное удаление различных примесей.

The Abstract: Modern and effective methods of applying the elements of colloidal nanotechnology for direct reduction processes of ferrous materials (especially of biocolloid nature) with inexpensive carbon reducing agents are considered. It is shown that the efficiency of sintered material beneficiation process also can be substantially increased when colloid-chemical patterns of alkaline nanostructured formations influence on removal of impurities of silicates, phosphates, arsenates and sulfur compounds are taken into account. The advantages of proposed iron direct reduction method and its beneficiation are: ore processing without its previous enrichment, lower firing temperature, efficient removal of various impurities.

Ключевые слова: Железные руды, металлизация, наноструктуры, коллоидные нанотехнологии, обогащение спеков.

Keywords: Iron ore, metallization, nanostructures, colloidal nanotechnologies, sinter beneficiation.

Несмотря на постоянное совершенствование производства в горно-металлургическом комплексе (ГМК) как в странах СНГ, так и за рубежом, остается много проблем, которые не могут быть эффективно решены с помощью классических, а иногда уже и устаревших технологий. Так, с использованием относительно низкокачественных концентратов железных руд ($Fe=63-66\%$), угольного кокса и природного газа, в энергозатратных доменных агрегатах все еще производят значительную часть чугуна. Наряду с этим, в мире все шире используются высокообогащенные концентраты ($Fe>69\%$) железных руд, а также более экономичные и менее энергоёмкие внедоменные способы получения железных полуфабрикатов для переработки их в сталь [1-3]. Поэтому развитие предприятий ГМК в ближайшее время и в ближайшей перспективе невозможно без их существенного технического переоборудования с использованием новых научно обоснованных и инновационно привлекательных энерго- и ресурсосберегающих, экономически и экологически приемлемых технологий. К последним можно отнести процессы обогащения железосодержащих материалов, а также восстановительного обжига и прямого восстановления железа с использованием элементов нанотехнологий [4, 5], которые базируются на современных достижениях классической коллоидной химии нанодисперсных (ультрадисперсных) систем [6, 7].

Известные процессы прямого восстановления железа (MIDREX, Cobe Steel, DRI и др.) имеют недостатки, анализ которых изложен в сообщении [5]. Среди таких недостатков

следует назвать относительно высокие температуры получения гранул железа или чугуна, к тому же загрязненных шлаками, а также необходимость использования сырья высокого качества (содержание железа более 69%, фосфора менее 0,06%, а серы менее 0,045%). Подготовка такого сырья связана со значительными затратами на тонкое измельчение руды (до 0,04-0,07 мм), а также на гравитационную сепарацию примесей силикатной породы, магнитное и флотационное обогащение для отделения оставшихся примесей. Высокие температуры (до 1550 °С) прямого восстановления железа, использование дорогих природного газа или кокса, специальных термостойких футеровочных материалов, капиталоемких печных агрегатов также увеличивают затраты на производство. При этом гранулы полученного железа или чугуна поглощают частицы пустой породы (шлаков) особенно при снижении температуры восстановительного обжига до 1300-1350 °С, что снижает их качество.

К тому же, при оценке известных методов прямого восстановления железа в большинстве случаев практически не обсуждается тот факт, что использование в таких процессах некачественных сырьевых материалов (содержание железа 35-45%) не имеет известных эффективных решений. Так, технологии удаления из сырья, бедного по содержанию железа, силикатов, фосфатов и арсенатов, сульфидов и сульфатов, соединений цинка, свинца, меди и других нежелательных примесей еще не разработаны на должном современном уровне. Это особенно характерно для высокодисперсных железорудных месторождений биокolloидного происхождения, которые занимают более 25% среди всех запасов железорудного сырья. Обычно такие, а также железомарганцевые, железотитановые и другие месторождения, возникающие из метаморфизированных пелагических осадков, загрязнены силикатными породами, соединениями фосфора, мышьяка, серы и другими примесями.

Поэтому основной целью работы была разработка эффективных способов применения элементов коллоидных нанотехнологий [7] при получении из низкокачественных железных руд биокolloидного и другого происхождения высококачественных железосодержащих товарных продуктов и полуфабрикатов в процессах прямого восстановления железа из руды с использованием относительно дешевых материалов-восстановителей (каменный уголь, угольные шламы и т.п.).

В основу разработки была положена идея о том, что наиболее эффективным среди возможных способов восстановительного процесса переработки железного сырья является способ получения с использованием нанотехнологий микрочастиц магнетита при температурах ниже 1000 °С, или микрочастиц железа с незначительными примесями магнетита или вюстита выше 1000 °С из низкокачественного сырья без предварительного его обогащения и с последующим обогащением полученных спеков, имеющих заметно меньшие массу и объём [8-19].

В таких условиях наряду с традиционными химическими процессами прямого восстановления железа, протекающих в соответствии с основными реакциями:



активно протекает и промежуточная реакция образования карбида железа (цементита)



Образующийся цементит в специально подобранных условиях (оптимальное соотношение компонентов шихты, их дисперсность, наличие минерализаторов) не менее активно взаимодействует за счет наличия в его структуре наноуглерода и за счет высокой

дисперсности самого цементита с железоксидными материалами по следующим основным схемам:



Процесс сопровождается частичным растворением в расплаве цементита, образуемом при 1160-1180°C, микрочастиц твердого губчатого железа, что способствует формированию жидких микрокапель металла. Последние очищаются от окклюдированных шлаковых включений под влиянием флюсов – минерализаторов, регулирующих поверхностное натяжение и размер капель, а также их реакционную способность. После расходования избытка углерода в таких каплях на активные восстановительные процессы, они застывают, преимущественно снова превращаясь в губчатое железо более высокой чистоты, чем исходное.

Таким образом, в твердой смеси, обычно при температурах 1150-1250°C, легко и быстро реализуется процесс, подобный процессу Hismelt. Как известно, последний отличается неустойчивостью и протекает в жидкой ванне при температурах 1500-1550 °C [1].

Кроме того, что процесс, разработанный в Институте биокolloидной химии НАН Украины и на Донецком металлургическом заводе [2, 4, 8-19], протекает при относительно низких температурах с высокой степенью металлизации (80-95%) за относительно короткое время (продолжительность 15-30 минут), он позволяет получать металл, без учета растворенного в нем углерода, высокой степени чистоты (до 96-98%) с относительно низким содержанием фосфора (0,005-0,06%).

Это достигается тем, что после несложного сухого отделения из спека главной части пустой породы остаток подвергается мокрому обогащению в присутствии наноразмерных щелочных добавок [7], т.е. тоже с применением элементов коллоидных нанотехнологий. В этом случае подвергается мокрому обогащению черновой концентрат, масса которого не превышает 50% от массы руды. Это позволяет на 50-60% снизить затраты на измельчение концентрата. Причём в восстановительном процессе можно использовать низкокачественные осадочные руды биокolloидного происхождения, окисленные руды, хвосты обогащения, шламы металлургических производств, которые имеют достаточно низкое содержание железа (30-35%) и относительно высокое содержание фосфора (до 2 -3%), мышьяка (до 0,3%), серы (до 4%) и других нежелательных примесей. При этом в качестве восстанавливающего материала можно использовать шламы углеобогащения, низкосортный уголь, загрязненные серой и силикатами. Экспериментальная проверка подтвердила правильность сделанных обобщений. Так, приведенные на рисунке 1 рентгенограммы кеков, полученных из спеков смеси руды Керченского месторождения и угольного шлама, указывают на присутствие в них металлического железа и магнетита. Вюстит и магнетит присутствуют в кеке, полученном из спека, приготовленного при 990 °C, в то время как в кеке, полученном из спека, приготовленного при 1050 °C, их количество значительно меньше, а главной составляющей является металлическое железо. При этом также формируется фаза нсутита [MnO (OH)] при охлаждении спека водой. Количество силиката железа Fe₂SiO₄ (фаялита) в кеке, полученном из спеков как при 990 °C, так и при 1050 °C, остается неизменным. Это указывает на то, что его количество зависит от количества высокодисперсного кремнезема в шихте, который реагирует по следующей схеме с возникновением фаялита [20]:



а

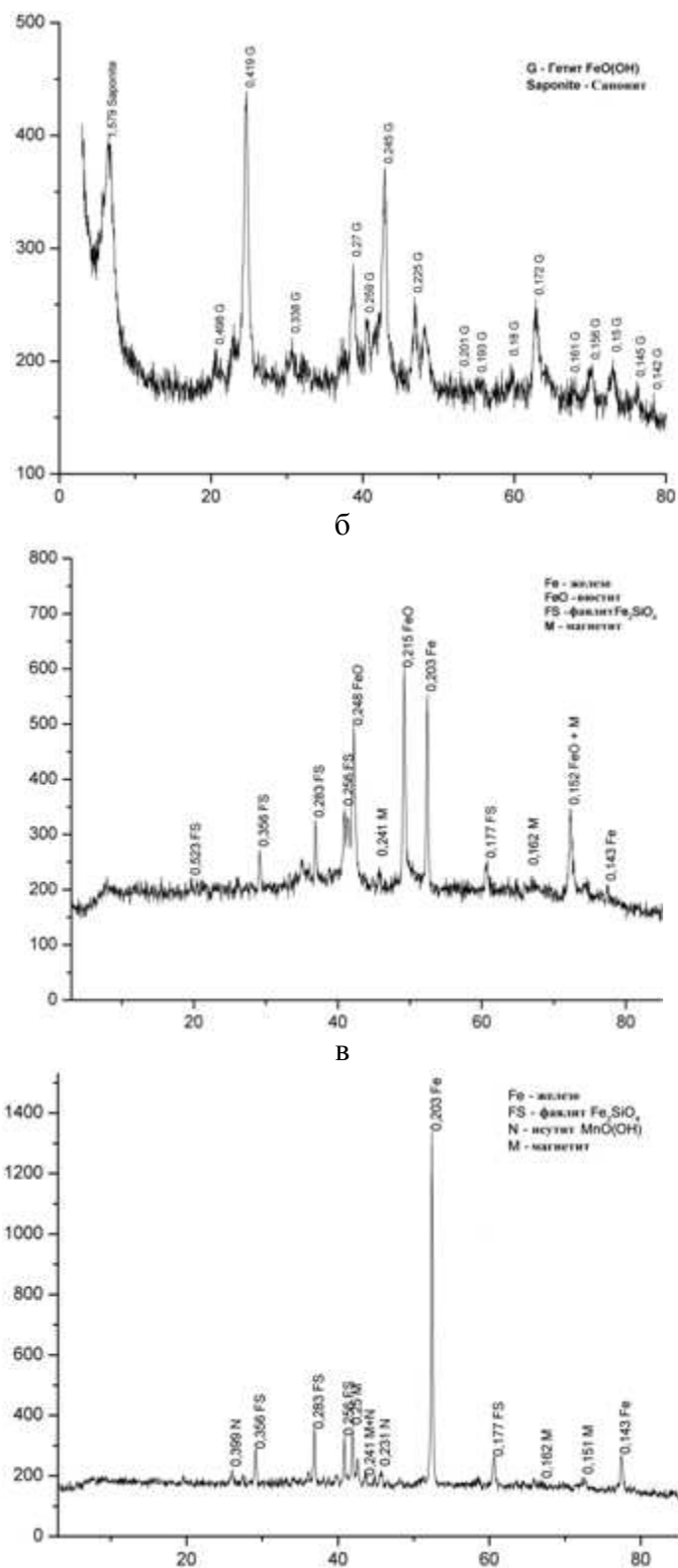


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы руды Керченского месторождения (а) и продуктов ее восстановительного обжига в смеси с угольным шламом при соотношении 4:1 при 990 °С (б) и при 1050 °С (в)

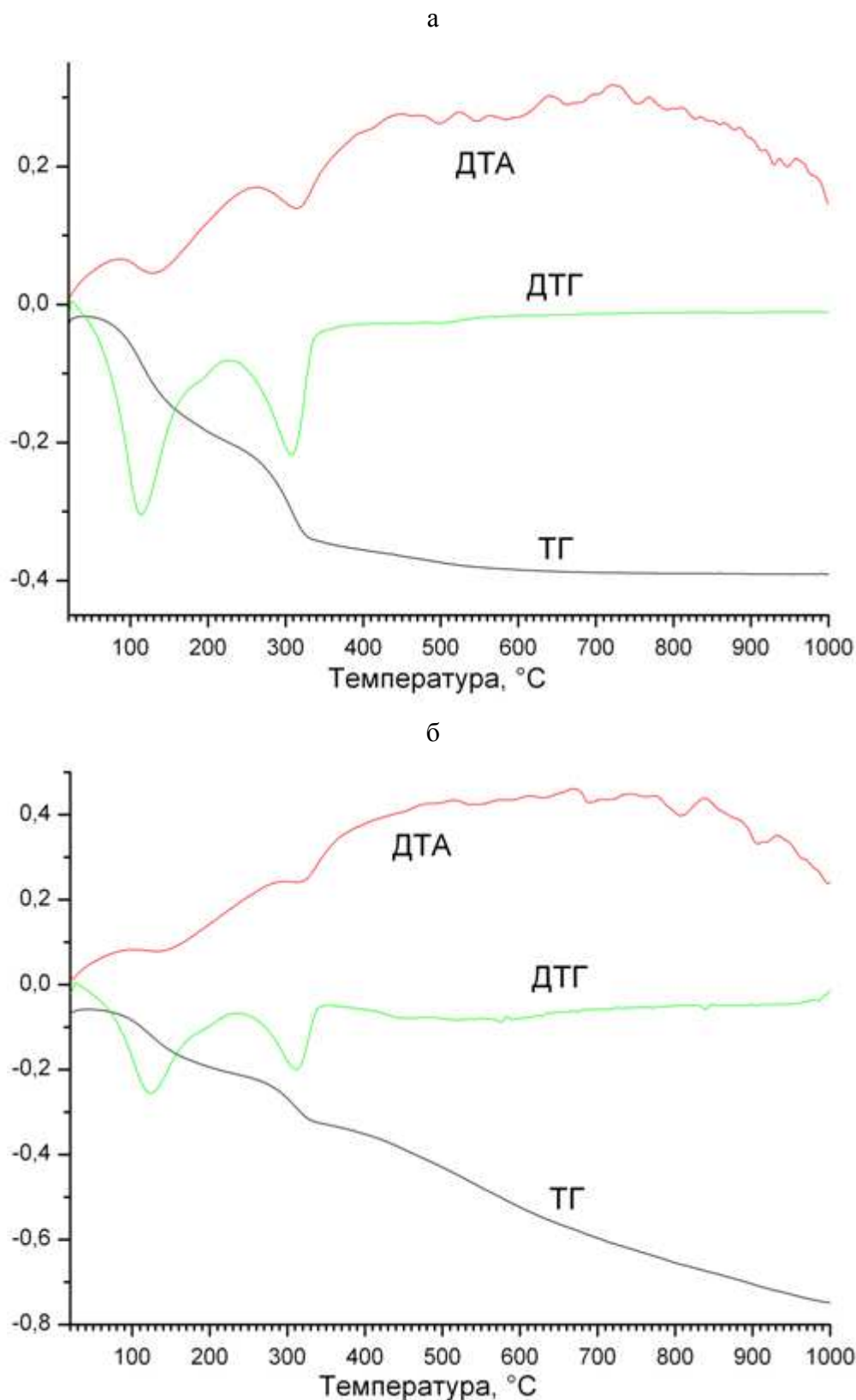


Рис. 2. Термограммы руды Керченского месторождения (а) и ее смеси с угольным шламом при соотношении 4:1 (б)

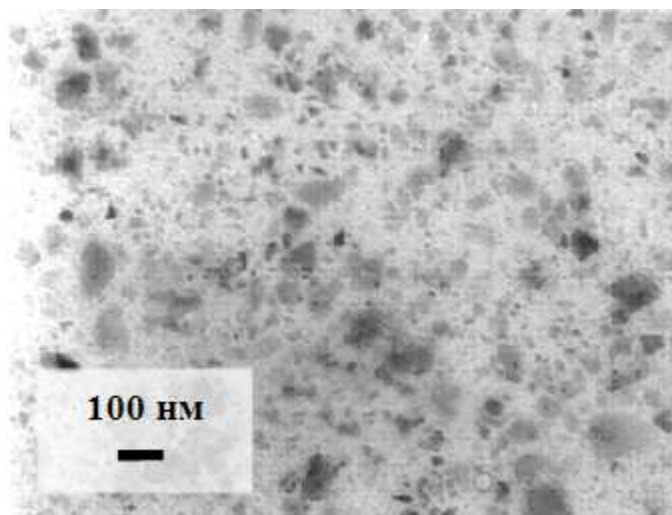


Рис. 3. Электронномикроскопический снимок наночуглерода, выделенного из структуры губчатого железа, полученного при 1215°С

Результаты рентгенофазового исследования дополняются данными термографического анализа (рис.2). Согласно полученным термограммам, процессы восстановления железной руды углеродом начинаются выше 450 °С с образованием магнетита, который выше 990-1000 °С частично восстанавливается до вюстита. Последний сосуществует с магнетитом и металлическим железом до 1050 °С (рис.1), а выше этой температуры при 1150-1215 °С в спеке присутствует металлическое железо с примесями фаялита Fe_2SiO_4 . При переработке такого спека по коллоидно-химическим нанотехнологиям, описанным в [2-5, 7], был получен металлический концентрат, а после его диспергирования в декане – выделены наночастицы углерода с размерами 10-40 нм (рис.3). Эти экспериментальные данные подтверждают справедливость коллоидно-химического механизма восстановления оксидов железа до металла в соответствии со схемой, описываемой уравнениями (4) – (7).

Анализ этих результатов позволил спланировать технологические исследования процесса восстановления железной руды в двух направлениях: получение магнетита при температурах ниже 1000 °С и получения металлического порошкообразного железа при температурах выше 1000 °С. Разработанные способы и технологические решения с использованием элементов коллоидных нанотехнологий защищены 12-ю патентами Украины и России [8-19]. При этом в патентах [8, 9, 11, 12, 16] рассматриваются способы мокрого обогащения руды и полученного из нее магнетита с использованием добавок щелочных неорганических соединений, состоящих из наночастиц или частиц, размер молекул которых находится в интервале 1-10 нм [7], а в патентах [10, 14] – способы получения углеминеральных наночастиц и наносорбентов, которые используются как в процессе получения гранул металлического железа, так и при их нанотехнологическом обогащении, а также и при глубокой очистке сточных вод от соединений мышьяка, железа, кальция и тяжелых металлов. Способы, описанные в патентах [13, 15-19], раскрывают главные технологические решения эффективного прямого восстановления железа с использованием нанодобавок и элементов коллоидных нанотехнологий. При этом удается получить из металлизированных гранул, загрязненных фосфором, мышьяком и серой, металлизированные продукты с содержанием железа выше 93% и низким содержанием примесей фосфора (менее 0,05% при исходном его содержании около 2%), мышьяка (соответственно 0,03% и 0,3%) и серы (соответственно 0,03 и 1,5-3%).

Одно из главных достижений ДМЗ-ИБКХ – разработка защищенных патентами методов прямого восстановления железосиликатных руд и отходов металлургического

производства, имеющих элементы ноу-хау и инжиниринга, с получением порошкообразного или гранулированного чугуна или стали с содержанием железа 88-95%, фосфора 0,05-0,25%, мышьяка 0,001-0,05%, а также с пониженным на 50-90% содержанием других примесей. Преимущества одного из способов ДМЗ - ИБКХ представлены в таблице.

Таблица

Характеристика способов прямого восстановления железа

Показатели способов	Сравнительные показатели разных способов и технологий		
	Технология Itmk3 (Cobe Stil)	Способ «Midrex»	Способ ДМЗ – ИБКХ
1. Температура	1350-1450 °С	1000-1100 °С	выше 1000 °С
2. Тип восстановителя	Коксовая мелочь	Природный газ	Лигнит, торф, угольные шламы
3. Содержание железа в сырьевом железосодержащем материале (концентрат, руда, отходы), %	В основном 69-70	В основном 69-70	От 35 до 70
4. Содержание в металлургическом сырье, % - серы - фосфора - мышьяка	< 0,06 < 0,08 < 0,04	< 0,045 < 0,06 < 0,01	до 1-3 % до 1-2 % до 0,3 %
5. Подготовка рудного сырья	Измельчение до 0,04-0,1 мм многостадийное обогащение	Измельчение до 0,07-0,1 мм; многостадийное обогащение	Измельчение до 1-3 мм; без обогащения
6. Выход, %, очищенного магнетитового или металлизированного концентрата	65-70	65-70	70-75

Кроме приведенных в таблице данных, ниже приведены дополнительные сведения о способах, которые готовятся к внедрению:

1. Технологические преимущества предложенного процесса прямого восстановления (на 1т металла):

1.1. Потребление энергии:

- Доменный процесс 5,7-6,0 Гкал/т
- Предлагаемый метод 4,3-4,5 Гкал/т

1.2. Выбросы CO₂ в атмосферу:

- Доменный процесс 2,2-2,3 т/т
- Предлагаемый метод 1,8-1,9 т/т

1.3. Меньшая (на 30 %) площадь завода в сравнении с доменным процессом той же продуктивности

1.4. Уменьшение на 50% расходов на транспортировку металла вместо концентрата или руды

2. Характеристика шихты спека после восстановительного обжига по предложенному процессу:

2.1. Шихта может быть порошкообразной, в виде гранул, окатышей или брикетов в зависимости от технологии подготовки, количества и вида наноразмерных добавок, а также химического и минералогического состава руды (определяется при тестовых испытаниях).

2.2. Для низкосортных руд (35% железа и выше) спек содержит более 50% железа перед его обогащением.

3. Стоимость и ожидаемый расход наноразмерных добавок и минерализаторов.

Максимально ожидаемый расход наноразмерных добавок и минерализаторов обычно находится в пределах 0,1-0,5 %. В настоящее время разработано несколько видов наноразмерных добавок и минерализаторов различного назначения в зависимости от характеристик руд конкретных месторождений (необходимы тестовые испытания для выбора оптимального состава шихты).

Поскольку методы ИБКХ-ДМЗ обеспечивают увеличение на 3-5% выхода конечного продукта с содержанием железа до 70% (магнетитовый концентрат), или до 95% (металлизированный концентрат), то они имеют экономические преимущества по сравнению с известными методами.

Главными дополнительными преимуществами прямого восстановления железного сырья способами ИБКХ-ДМЗ перед другими аналогами являются:

- переработка железной, железомарганцевой и других руд без их обогащения, что позволяет сократить расходы на дробление руды на 50-60%;

- снижение на 200-300 °С температуры твердофазного обжига шихты, что позволяет использовать печные агрегаты наиболее простых конструкций с более дешевыми футеровочными материалами;

- возможность эффективной очистки от примесей силикатов, фосфатов, арсенатов, сульфатов, сульфидов и соединений тяжелых металлов черного концентрата из спека, а не железной руды, что сокращает в 2-3 раза затраты на процесс очистки и делает его высокорентабельным;

- экологические преимущества, которые заключаются в возможности создания безотходного производства;

- использование сухого обогащения, что дает возможность создавать эффективные современные технологии прямого восстановления железа из железных, железомарганцевых, железованадиевых, железотитановых и других руд в маловодных районах мира (Австралия, Иран и другие страны).

Существенными преимуществами разработанных технологий является и то, что они позволяют перерабатывать в товарные продукты отходы производства, получая, таким образом, минеральные удобрения, наносорбенты, гидравлические вяжущие и другие материалы после соответствующего тестирования особенностей безотходного технологического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. *Металлургия железа*. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
2. Коваленко И.М. *Влияние наноразмерных образований на коллоидно-химические свойства горно-металлургических шламов*. Автореферат дис. ... к.х.н. – Киев: ИБКХ НАНУ, 2006. – 17 с.
3. Патент RU 2301708, МПК В03С1/00. *Способ обогащения титаномагнетитовых руд* / Рашников В.Ф., Тахаутдинов Р.С., Стариков А.И., Никифоров Б.А., Чижевский В.Б., Шавакулева О.П., Гельчинский Б.Р. – Опубл. 10.10.2005, бюл. №18.
4. Олейник В.А., Панько А.В., Ильяшов М.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т. *Обогащение железных руд с использованием наноматериалов на основе щелочных силикатов / *Металлофизика и новейшие технологии**. – 2011, т. 33 – с. 587-594.
5. Ковзун И.Г., Филатов Ю.В., Ильяшов М.А., Воловик В.П. *Нанотехнологии в процессах прямого восстановления железа / *Металлургический компас**. Украина-Мир. – 2010, № 8. – С. 21–23.
6. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. *Коллоидная химия*. – М.: Высшая школа, 2007. – 444 с.
7. Ковзун И.Г., Перцов Н.В., *Коллоидно-химические процессы контактной самоорганизации в щелочных силикатных композициях и их взаимосвязь с образованием поверхностных наноразмерных структур / В кн. *Коллоидно-химические основы наноауки**. – Киев: Академперіодика, 2005. – С. 362-412.
8. Патент UA 87644, МПК С22В3/12; В03В5/44/ *Способ переработки водного шлама металлургических производств* // Ильяшов М.А, Воловик В.П., Ковзун И.Г., Проценко И.Т., Ульберг З.Р. – Опуб. 27.07.2009, бюл. № 14.
9. Патент UA 87951, МПК С22В1/11; С22В3/06/ *Способ очистки железной руды от мышьяка и фосфора* // Ковзун И.Г., Ульберг З.Р., Проценко И.Т., Филатов Ю.В., Ильяшов М.А., Воловик В.П., Юшков Е.А., Витер В.Г. – Опуб. 25.08.2009, бюл. № 16.
10. Патент UA 89149, МПК В01Н20/12, 20/22, 20/30; С12Н1/048, 1/052/ *Способ получения угольно-минерального сорбента для очистки жидкости от фталатов и мышьяка* // Ковзун И.Г., Ильяшов М.А., Никипелова Е.М., Панько А.В., Проценко И.Т., Витер В.Г., Ульберг З.Р., Воловик В.П., Гуков Ю.А., Юшков Е.А. – Опуб. 25.12.2009, бюл. № 24.
11. Патент UA 89343, МПК С22В1/00, В3/00/ *Способ очистки железосодержащего материала от мышьяка и фосфора* // Ковзун И.Г., Проценко И.Т., Ульберг З.Р., Филатов Ю.В., Ильяшов М.А., Воловик В.П., Юшков Е.А. – Опуб. 11.01.2010, бюл. № 1.
12. Патент UA 91957, МПК С22В1/06, 1/11, 3/06 / *Способ очистки железосодержащего материала от фосфора, мышьяка, серы и других примесей* // Ильяшов М.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т., Витер В.Г., Панько А.В. – Опуб. 10.09.2010, бюл. № 17.
13. Патент UA 92439, МПК С21В11/00, 13/00 / *Способ получения железа и / или металлизированного продукта* // Ковзун И.Г., Ильяшов М.А., Проценко И.Т., Витер В.Г., Ульберг З.Р., Юшков Е.А., Гуков Ю.А. – Опуб. 25.10.2010, бюл. № 20.
14. Патент UA 93325, МПК В01Н20/22, 20/284, 20/30; С12Н 1/00; С12Н 1/00 / *Способ получения угольно-минерального сорбента для очистки жидкостей* // Шолудько Д.П.,

Ковзун И.Г., Ильяшов М.А., Витер В.Г., Проценко И.Т., Ульберг З.Р., Юшков Е.А., Гуков Ю.А. – Оpub. 25.01.2011, бюл. № 2.

15. Патент UA 94360, МПК C21B1/00, 13/00 / Способ получения металлизированного продукта из железоксидного сырьевого материала, который загрязнён примесями // Ильяшов М.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т., Ульберг З.Р., Витер В.Г., Юшков Е.А., Гуков Ю.А., – Оpub. 26.04.2011, бюл. №8.

16. Патент UA 94685, МПК C22B1/06, 1/11, 3/06 / Способ очистки и обогащения железоксидного материала с примесями соединений мышьяка, фосфора и серы // Ковзун И.Г., Ильяшов М.А., Проценко И.Т., Ульберг З.Р., Витер В.Г., Гуков Ю.А., Юшков Е.А. – Оpub. 25.05.2011, бюл. №10.

17. Патент UA 97758, МПК C22B 1/06; 1/11; 3/08 / Способ получения железного концентрата с его одновременной очисткой от примесей соединений кремния, алюминия, фосфора, мышьяка // Ковзун И.Г., Ильяшов М.А., Проценко И.Т., Панько А.В., Ульберг З.Р., Витер В.Г., Гуков Ю.А.– Оpubл. 12.03.2012, бюл. №5.

18. Патент RU 2412259, МПК C22B3/12, 1/11 / Способ очистки железной руды от мышьяка и фосфора // Ковзун И.Г., Ульберг З.Р., Проценко И.Т., Филатов Ю.В., Ильяшов М.А., Воловик В.П., Юшков Е.А., Витер В.Г. – Оpubл. 20.02.2011, бюл. №5.

19. Патент RU 2413012, МПК C22B1/11, 3/12 / Способ очистки железосодержащего материала от мышьяка и фосфора // Ковзун И.Г., Ульберг З.Р., Проценко И.Т., Филатов Ю.В., Ильяшов М.А., Воловик В.П., Юшков Е.А., Витер В.Г. – Оpubл. 27.02.2011, бюл. №б.

20. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твёрдых веществ. – Москва: Стройиздат, 1971. – С. 395.

Рецензент: Шилов В.Н., ведущий научный сотрудник отдела макрокинетики природных дисперсных систем Института биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренко НАН Украины, доктор физ.-мат. наук, профессор