

Л.А.Шевченко, В.В.Зелинская, Л.Т.Жупинская

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТА РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВильНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОРОШКОВ

Исследован процесс получения железного порошка восстановлением отхода процесса регенерации отработанных травильных растворов, содержащего 98% и более оксида железа. В качестве твердого восстановителя использовали технический гидролизный лигнин. Полученные железные порошки соответствуют свойствам железных порошков марок ПЖВЗ по ГОСТ 9849–86. Установлена принципиальная возможность получения железного порошка из вторичного сырья: оксида железа – продукта регенерации отработанных травильных растворов и лигнина – отхода гидролизной переработки отходов сельскохозяйственного производства.

**железный порошок, восстановление, отход, оксид железа, лигнин.**

**Состояние вопроса и постановка задачи.** Основой многотоннажной порошковой металлургии является железный порошок, получаемый различными методами, в том числе методами комбинированного восстановления железосодержащего сырья твердыми углеродом и газами.

В качестве железосодержащего сырья для восстановленных железных порошков используют, как правило, прокатную окалину и высокообогащенный железорудный концентрат. Однако, эти материалы содержат значительное количество примесей, загрязняющих получаемый продукт. Так, прокатная окалина поступает с повышенным содержанием серы, наличием оксидов марганца (до 0,4%) и кремния (0,2–0,3%), которые существенно влияют на качество железного порошка; значительной замасленностью, не стабильна по хим–, гран– составу и насыпной плотности.

В качестве углеродистых восстановителей для получения восстановленных железных порошков используют древесный уголь, сажу, термощтыб и кокс. Древесный уголь обладает высокими восстановительными свойствами, однако значительная стоимость ограничивает его применение. Высокими восстановительными свойствами обладает и сажа, однако вследствие особенностей её получения (сжигание природного газа или нефтепродуктов в особых условиях) не может считаться перспективным сырьем для Украины. Термощтыб и кокс обладают гораздо меньшей активностью и к тому же содержат повышенные количества серы.

**Целью работы** является исследование возможности получения восстановленных железных порошков газовым, угле термическим и комбинированным способами с использованием в качестве альтернативного источника железорудного сырья оксида железа – побочного продукта регенерации отработанных травильных растворов и применением в качестве

твердого восстановителя лигнина – отхода гидролизной переработки растительного сырья (в работе принимали участие В.М. Островский, А.П. Мешалкин).

Оксид железа представляет собой мелкодисперсный порошок с содержанием 98–99% оксида железа; остальное – примеси в виде солей или оксидов элементов, входящих в состав травимых сталей. Технический гидролизный лигнин представляет собой отход гидролизной переработки отходов деревообрабатывающей промышленности и сельскохозяйственного производства. Высокая восстановительная способность лигнина объясняется тем, что при нагреве из 1 кг выделяется около 0,1 мм<sup>3</sup> газа, содержащего примерно 40% H<sub>2</sub>, 30% CO, 18% CH<sub>4</sub>. Применение для производства железных порошков отходов оксида железа и лигнина позволит увеличить эффективность их утилизации и снизить себестоимость их производства.

**Изложение основных материалов исследования.** В процессе исследования изучено влияние вида восстановителя, его состава, условий восстановления на кинетику металлизации порошкообразной и брикетированной шихты и качество полученного металлизированного продукта.

Исследования производили на термогравиметрической установке с непрерывным контролем массы образца и периодическим анализом отходящих газов хроматографическим методом. В качестве образцов использовалась порошкообразная и брикетированная шихта. Восстановление осуществляли в процессе нагрева образцов с постоянной скоростью и последующей изотермической выдержкой при температурах 900–1100°C.

Степень металлизации образцов определяли по количеству водорода, выделившемуся в ходе растворения навески в соляной кислоте.

Для исследований в качестве железосодержащего сырья использовали оксид железа следующего состава, %:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Cr	Ni	Na	K	Ca
98,0 – 98,5	0,2–0,3	0,2	0,08	0,03	0,035	0,04	0,01	0,04

В качестве углеродистого восстановителя использовали технический гидролизный лигнин Запорожского гидролизного завода. Путем безокислительного нагрева его получали высокоактивный углеродистый материал – пиролигнин, который также использовали в качестве восстановителя в некоторых экспериментах. Для сопоставления действия лигнина как восстановителя в ряде экспериментов осуществляли восстановление с использованием древесного угля, нефтяного кокса и газового угля. В качестве газообразного восстановителя использовались газовые смеси, содержащие H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>.

Предварительные исследования по сопоставлению восстановительных способностей лигнина и древесного угля, нефтяного кокса и газового угля показали высокую восстановительную способность лигнина (рис. 1). Так, скорость восстановления оксида железа лигнином сопоставима со скоро-

стью восстановления древесным углем и в 1,5–1,8 раза превышала аналогичный показатель для нефтекокса и газового угля.

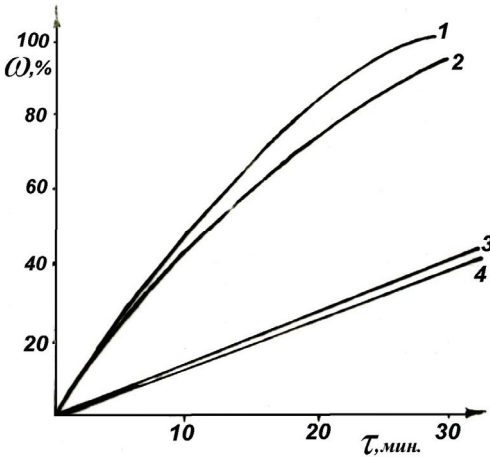


Рис.1. Восстановительная способность различных углеродистых восстановителей при 1000<sup>0</sup>С. 1 – лигнин; 2 – древесный уголь; 3 – нефтекокс; 4 – газовый уголь.

Для дальнейших исследований был выбран лигнин и полученный его пиролизом при 800<sup>0</sup>С – пиролигнин, содержащий 85% твердого углерода. Исследования проводили с использо-

ванием брикетов, сформированных из оксида железа и восстановителя.

Для исследования процесса брикетирования изучаемой смеси и режимов их последующей обработки оксид железа смешивали с различным количеством лигнина влажности 8, 15, 20 и 45%, а также пиролигнином. Усредненную шихту подвергали прессованию в брикеты цилиндрической формы (12x15 мм) и (30x45 мм), определяя при этом давление, необходимое для получения цельных брикетов. Наибольшее давление требовалось для изготовления брикетов с пиролигнином: пироуглерод, нарушая контакт между частицами оксида железа, ухудшает прессуемость шихты и давление даже до 100 МПа не обеспечивало брикетам достаточной прочности. Вместе с тем, наличие в шихте лигнина минимальной влажности (8%) значительно улучшает прессуемость шихты, и достаточно прочные брикеты получали уже при давлении 15–20 МПа. Исследованиями определено, что оптимальная влажность лигнина составляет 8–20%, а его содержание в шихте – 15–30%.

Вследствие значительного содержания влаги и летучих компонентов в лигнине существенное значение имеет скорость нагрева полученных брикетов, поскольку резкий подъем температуры приводит к их растрескиванию. Исследования скорости нагрева показали, что нагрев брикетов со скоростью 10–12<sup>0</sup>С/мин при температуре до 350<sup>0</sup>С не приводит к их растрескиванию и обеспечивает образование пористой структуры за счет удаления влаги и летучих. При увеличении температуры нагрева выше 350<sup>0</sup>С скорость нагрева не оказывает влияния на прочность брикетов.

Исследования кинетики восстановления брикетированной с пиролигнином шихты (рис.2) установили его высокую восстановительную способность.

Однако, конечное содержание углерода – 2,46% в металлизированном продукте не позволяло использовать полученную губку для производства железных порошков. Снижение содержания углерода в конечном продукте за счет уменьшения содержания пиролигнина в исходной шихте не дало положительных результатов: снижение исходного пиролигнина с 22,5% до 15% привело к снижению конечного углерода до 0,21%, однако степень восстановления оксида железа снизилась со 100 до 83%.

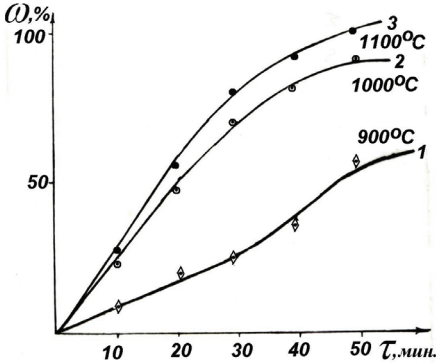


Рис.2. Влияние температуры на кинетику восстановления брикетированной шихты пиролигнином. 1 – 900°C; 2 – 1000°C; 3 – 1100°C.

Использование в брикетированной смеси лигнина с влажностью 10% и нагреве со скоростью 10<sup>0</sup>С/мин с последующей изотермической выдержкой до полного восстановления оксида железа интенсифицирует процесс за счет улучшения условий газообмена внутри брикета и ускорения реакции газификации металлическим железом, образующимся на более ранних этапах восстановления. В металлизированном брикете, полученном при содержании лигнина 20%, содержание углерода снижается до 0,14%, степень восстановления при этом достигает 95%.

Положительные результаты достигнуты при использовании комбинированного восстановления. Брикеты с различным содержанием лигнина (5–30%) восстанавливали в токе восстановительной смеси – 70% Н<sub>2</sub> и 30% СО. Степень восстановления, равная 100%, для брикета с содержанием лигнина 30% достигалась за 60 мин изотермической выдержки (рис.3). При этом содержание углерода в конечном продукте составило 1,55%.

Для снижения содержания углерода в металлизированном продукте и повышении скорости металлизации вводили в исходную шихту 7% металлического железного порошка. Металлическое железо, являясь катализатором газификации углерода, позволило заметно повысить скорость углетермического восстановления уже при 900 °С. Конечное содержание углерода в этом случае составило 0,45%, что делает возможным получение качественного железного порошка последующим обезуглероживающим обжигом.

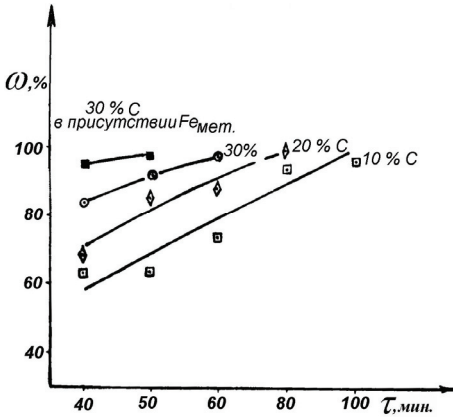


Рис.3. Комбинированное восстановление брикетов лигнином и конвертированным природным газом (70% Н + 30% СО). 1 – 10% лигнина; 2 – 20% лигнина; 3 – 30% лигнина; 4 – 30% лигнина в присутствии 7% железного порошка в шихте.

0,036% при увеличении содержания лигнина в шихте с 5 до 30%.

Тонкодисперсная структура исходного оксида железа обеспечивает его высокую скорость восстановления, но одновременно и высокую скорость спекания металлизированных частиц. Поэтому подъем температуры выше 1100<sup>0</sup>С нецелесообразен из-за возникающих трудностей при последующем размалывании порошка. Комбинированное восстановление брикетов с содержанием лигнина в исходной шихте 15% позволило получить железный порошок следующего химического состава, %: С – 0,05; Si – 0,006; Mn – 0,15; S – 0,006; P – 0,0072. Это соответствует марке восстановленного железного порошка ПЖВЗ по ГОСТ 9849–86.

Исследование физических и технологических свойств металлизированных порошков установило следующие условия их получения. Гранулометрический состав определяется, в основном, температурой восстановления, которая влияет на спекаемость восстанавливаемых брикетов. При температурах 1100<sup>0</sup>С и использовании в качестве восстановителя мелкодисперсного лигнина (фракции 0,1 мм) полученные металлизированные брикеты легко размалывались в порошок фракции 0,07 мм. Повышение температуры до 1150<sup>0</sup>С увеличивало спекаемость брикетов и, соответственно, выход более крупной фракции после истирания брикетов.

Текущность порошка также зависит, в основном, от температуры восстановителя. Порошки, восстановленные при температурах ниже 1100<sup>0</sup>С, обладали неудовлетворительной текучностью (35 с) вследствие чрезвычайно мелкого размера частиц и неправильной их формы, характеризуемой наличием развитой поверхности частиц. Повышение температуры до 1150<sup>0</sup>С вместе с увеличением размера частиц приводило к изменению их формы, приближая её к сферической. Текущность порошка существенно увеличивалась и составляла 26–28 секунд. Уплотняемость полученных порошков при давлениях 400 и 700 МПа составляла соответственно 5,7–6,0 и 6,6–7,0 г/см<sup>3</sup>.

Исследование химического и гранулометрического составов, физических свойств позволяет сделать вывод, что полученные железные порошки соответствуют свойствам железных порошков ПЖВЗ по ГОСТ 9849–86. На основании проведенных исследований можно рекомендовать следующую технологическую схему получения восстановленного железного порошка:

просеивание оксида железа на сетке +0,5 мм для удаления инородных включений;

просушивание лигнина до влажности 8%;

размол лигнина до крупности 0,1 мм;

смешивание оксида железа с лигнином и возвратным железным порошком;

соотношение компонентов шихты: оксид железа – 80%, лигнин – 15%, железный порошок – 5%.

**Выводы.** В результате проведенных исследований установлена принципиальная возможность получения железного порошка из вторичного сырья: оксид железа – продукта регенерации отработанных травильных растворов и лигнина – отхода гидролизной переработки отходов сельскохозяйственного производства. Проработана возможная технологическая схема получения железного порошка на основе исследованного вторичного сырья.

*Статья рекомендована к печати:  
докт.техн.наук И.Ю.Приходько*

*Л.А.Шевченко, В.В.Зелиньска, Л.Т.Жупіньска*

### **Використання продукту регенерації відпрацьованих травильних розчинів для одержання залізних порошків**

Досліджено процес одержання залізного порошку відновлюванням відходу металургійного виробництва, що містить 98% і більше оксиду заліза. У якості твердого відновника використовували технічний гідролізний лігнін. Одержані залізні порошки відповідають властивостям залізних порошків марок ПЖВЗ за ГОСТ 9849–86. Установлено принципову можливість одержання залізного порошку із вторинної сировини: оксиду заліза – продукту регенерації відпрацьованих травильних розчинів і лігніну – відходу гідролізної переробки відходів сільськогосподарського виробництва.