

УДК 622:549.517.2+542.46

## ВІДНОВЛЕННЯ ГЕМАТИТУ ЗА РАХУНОК ТЕРМООБРОБКИ МЕХАНОАКТИВОВАНОГО ЗАЛІЗОРУДНОГО МАТЕРІАЛУ

Бондарь Н.П.

Дніпровський державний технічний університет

В роботі показані результати досліджень впливу термообробки в вакуумі та середовищі молекулярного водню гематитовмісного рудного матеріалу на процеси відновлення оксиду заліза. Гематитова руда, основними фазовими складовими якої є оксиди  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , попередньо піддавалась механоактивації в вібраційному млині 70 год., з них 30 год. на повітрі, 10 год. в воді та 30 год. в воді з додаванням заліза. Рентгенофазовим і рентгеноспектральним аналізами показано, що відпал у вакуумі ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{вигр.}} = 1$  год.) призведе до часткового відновлення гематиту до магнетиту, а термообробка в середовищі молекулярного водню ( $p=0,6\text{МПа}$ ,  $T = 500^\circ\text{C}$ ) дозволяє отримати чисте залізо.

**Ключові слова:** гематит, відновлення, механоактивація, термообробка.

**Постановка проблеми.** В останній час значний розвиток одержують процеси прямого отримання заліза або, так звана, безкоксова металургія, яка полягає в отриманні губчастого заліза, металізованої сировини, литого заліза або

сталі безпосередньо із залізородних матеріалів, минаючи доменну піч.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Головними причинами розвитку бездоменного виробництва є зменшення запасів залізної руди

та необхідність створення умов для кращого вилучення корисних компонентів з комплексних руд природного і техногенного походження [1; 2]. До переваг також відносять можливість підвищення якості металу завдяки зменшенню кількості домішок, що попадають з коксу.

**Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми.** Один з методів, що знаходить застосування при отриманні металу в бездоменному виробництві, це механоактивація [3; 4]. Завдяки механоактивації досягається підвищення швидкості відновлювальних реакцій, але важливим є комплексне поєднання механо- та термообробки.

**Формулювання цілей статті.** Тому метою даної роботи є дослідження впливу механоактивації та термічної обробки в вакуумі й середовищі молекулярного водню на процеси відновлення  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ .

**Виклад основного матеріалу.** Для досліджень була обрана гематитова руда Криворізького родовища, основними складовими якої є оксид кремнію  $SiO_2$ , що має гексагональну кристалічну ґратку, та оксид заліза  $Fe_2O_3$  – гематит з тригональною кристалічною ґраткою. В якості еталонного матеріалу – чистий для аналізів

(ЧДА) гематит, який представляє собою порошок  $Fe_2O_3$  дисперсністю  $0,5 \div 3$  мкм. В якості методів досліджень застосовувалися рентгенофазовий та рентгеноспектральний аналізи.

Вакуумна термообробка рудних порошоків на різних стадіях механоактивації проводилась за допомогою вакуумної печі СШВЕ-12.5/25-43 при температурі  $600^\circ C$  та витримці протягом 1 год.

Встановлено, що відпал ЧДА гематиту в вакуумі при зазначених параметрах призведе до часткового перетворення гематиту в магнетит в верхньому прошарку матеріалу. Фактором, що гальмує процеси перетворення гематит-магнетит, є спікання.

Згідно з [5] на практиці спікання порошоків заліза при їх термообробці запобігають за допомогою методу попередньої ізоляції захисною важковідновлювальною сполукою. В якості ізолюючих речовин зазвичай використовують окисли алюмінію, магнію, кремнію тощо.

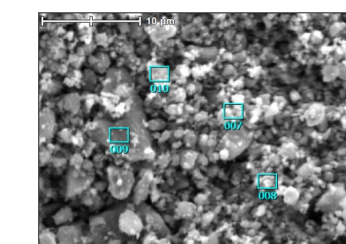
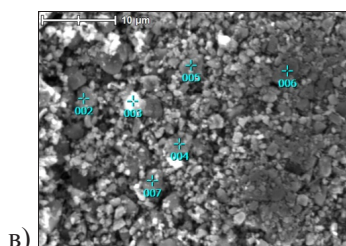
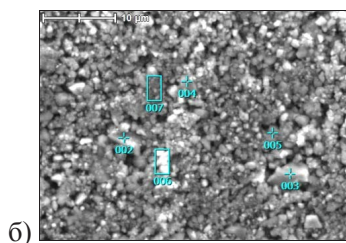
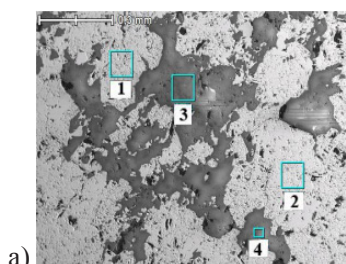
Внаслідок подрібнення гематитової руди в високоенергетичному вібраційному млині (30 год. на повітрі, 10 год. в воді, 30 год. в воді з додаванням карбонільного заліза) окрім збільшення дисперсності рудного порошку, спостерігаються зміни в хімічному складі. Згідно з результатами РСМА механоактивація призводить до графітизації матеріалу, про що свідчить поява вуглецю (рис. 1 а,б).

Після термообробки зразків на дифрактограмах фіксується поява нових ліній, що відповідають фазі  $Fe_3O_4$ , інтенсивність яких збільшується при зростанні ступеню попереднього подрібнення. Процеси перетворення гематиту до магнетиту схематично представлені у вигляді залежностей  $I/I_{max}(t_{подр.})$  для більш характерних ліній на дифрактограмі залізовмісних фаз (рис. 2), які добре погоджуються одна з одною та відображають процеси відновлення гематиту до магнетиту від часу подрібнення рудного порошку.

Для порошку, подрібненого в млині протягом 70 год., одним з ключових факторів, що сприяє відновленню гематиту до магнетиту, є присутність карбонільного заліза, як катализатора реакцій, та вуглецю, що приймає участь у відновлювальних процесах. Як видно з рис. 1в, після термообробки рудного матеріалу в вакуумі вуглець не фіксується.

Враховуючи, що рудний матеріал окрім гематиту містить оксид кремнію, проведення вакуумної термообробки при тих самих режимах, що і для чистого гематиту, до спікання порошку не призведе. Тому процеси перетворення гематит-магнетит відбуваються у всьому об'єму рудного матеріалу.

Таким чином, відновлення гематиту за рахунок відпалу залізородного матеріалу в вакуумі має обмежений характер і сприяє лише частковому перетворенню гематиту в магнетит. Тому доцільно використовувати додатковий відновник.



№ ділянок	O	Si	Fe
1	6,78	0,78	92,44
2	6,60	0,47	92,94
3	35,01	64,99	0
4	37,06	62,94	0

№ точки	C	O	Si	Fe
002	2,30	24,52	43,11	30,07
003	1,82	10,76	17,42	70
004	1,80	27,73	43,41	27,06
005	2,90	25,98	39,98	31,14
006	2,12	16,27	21,24	60,37
007	2,61	17,43	18,06	61,90

№ точки	O	Si	Cr	Fe
002	21,04	26,08	1,56	51,32
003	39,94	50,25	-	9,81
004	20,8	27,18	3,18	48,84
005	13,59	0,89	-	85,52
006	32,61	60,8	-	6,59
007	28,41	49,53	-	22,06

№ точки	O	Si	Fe
007	19,58	21,31	59,11
008	20,21	26,51	53,28
009	38,35	57,67	3,98
010	9,08	11,74	79,18

Рис. 1. Результати РСМА: а) вихідної гематитової руди; б) після подрібнення в вібраційному млині; в) після відпалу в вакуумі ( $T=600^\circ C$ ,  $\tau_{випр.}=1$  год.); г) після відпалу в середовищі молекулярного водню ( $p=0,6$  МПа,  $T=400^\circ C$ ,  $\tau_{випр.}=30$  хв)

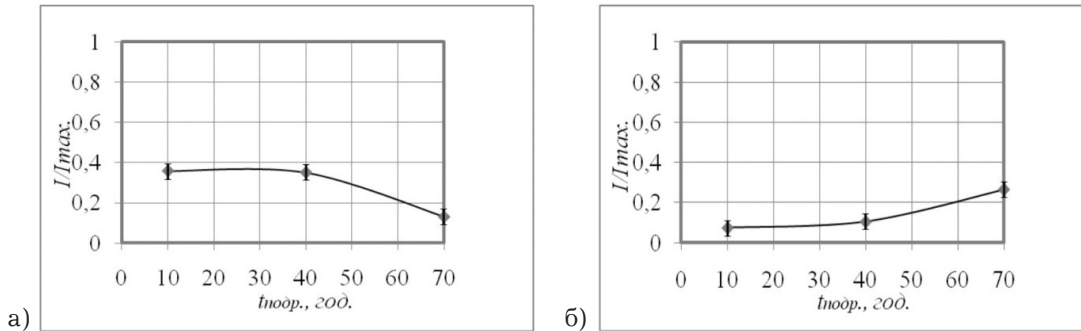


Рис. 2. Залежність відносної інтенсивності ліній на дифрактограмах попередньо подрібненої гематитової руди після відпалу в вакуумі при  $T=600^{\circ}\text{C}$  і  $\tau_{\text{внтр.}}=1$  год. від часу подрібнення: а) для лінії (104) фази  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б) для ліній (220), (400) фази  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Термообробка рудного матеріалу і чистого гематиту в середовищі молекулярного водню проводилась у ІМФ НАНУ на установці ІВГМ-2М під тиском 0,6 МПа при температурах  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$  і  $500^{\circ}\text{C}$  протягом 30 хв. та при  $500^{\circ}\text{C}$  протягом 5 хв.

Проведені дослідження показали, що термообробка рудного матеріалу в середовищі молекулярного водню призведе до фазових перетворень  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$  при температурі відпалу вище  $300^{\circ}\text{C}$ . Згідно з результатами РСМА активність вуглецю, як відновника, покращується при збільшенні температури нагрівання (рис. 2 г).

Для ЧДА гематиту та залізородного матеріалу відпал в середовищі молекулярного водню при  $T=500^{\circ}\text{C}$  і  $\tau_{\text{внтр.}}=5$ хв. призводить до повного відновлення до магнетиту з частковим утворенням чистого заліза, а також до окрихчування порошку. Повне перетворення до чистого заліза спостерігається при збільшенні часу витримки до 30 хв.

На рис. 3 представлена діаграма стану  $\text{Fe}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ , згідно з якою можливе прогнозування протікання відновлювальних реакцій гематиту до чистого заліза в середовищі молекулярного водню. Термодинаміка процесів перетворення гематиту до магнетиту та магнетиту до чистого заліза, описана в роботі [6], добре погоджується з даними наведеної діаграми.

Процеси відновлення гематиту до магнетиту в середовищі молекулярного водню схематично представлені у вигляді залежностей відносної інтенсивності від температури термообробки для окремих ліній залізозмісних фаз на дифрактограмі (рис. 4).

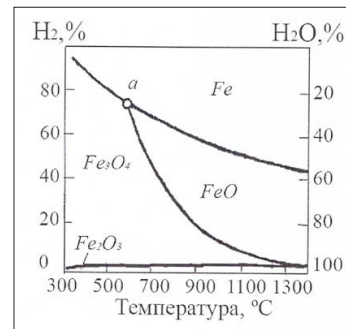
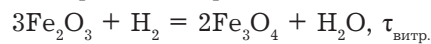


Рис. 3. Діаграма стану  $\text{Fe}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$  [1]

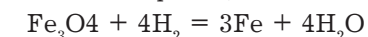
Термодинамічний аналіз процесів відновлення гематиту в середовищі молекулярного водню з урахуванням літературних даних свідчить про можливість протікання реакції:



залежність зміни енергії Гіббса при протіканні данної хімічної реакції від температури має вигляд:

$$\Delta G = -43594 - 34.325T \ln T + 192.82T.$$

Відновлення магнетиту до чистого заліза має обмежений характер при низьких температурах ( $T < 950^{\circ}\text{C}$ ), про що свідчить залежність  $\Delta G_T(T)$  для відновлювальної реакції:



$$\Delta G = 17736 - 9.66T \ln T + 53.23T.$$

Таким чином, метод відновлення гематиту внаслідок термообробки можна використовувати в металургійній промисловості для застосування магнітної сепарації при очищенні гематитових

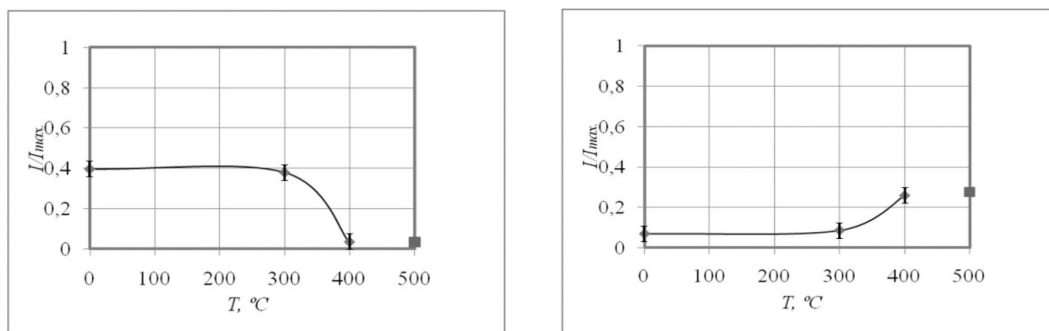


Рис. 4. Залежність відносної інтенсивності ліній на дифрактограмах попередньо подрібненої впродовж 70 год. гематитової руди після відпалу в середовищі водню при  $p=0,6$ МПа від температури термообробки (♦ -  $\tau_{\text{внтр.}}=30$ хв., ■ -  $\tau_{\text{внтр.}}=5$  хв.): а) для лінії (104) фази  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б) для ліній (220), (400) фази  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

руд або відходів металургійного виробництва від пустої породи, за рахунок переведення слабоманітних мінералів у феромагнітний стан, а також для прямого отримання чистого заліза з залізорудної сировини.

#### Висновки з даного дослідження і перспективи:

1. Внаслідок вакуумної термообробки при  $T=600^{\circ}\text{C}$  за умови підтримання вакууму в камері перетворення ЧДА гематиту в магнетит відбувається у верхньому прошарку порошку за рахунок підвищеної дифузійної здатності атомів матеріалу, що знаходяться на поверхні, та вилучення атомів кисню, що входять до складу гематиту, з вихідної сировини. Перетворення гематит-магнетит мають обмежений характер внаслідок побічного при нагріванні явища спікання.

2. Подрібнення гематитової руди в вібраційному млині сприяє графітизації матеріалу та появи

вуглецю, що виступає відновником при термообробці в вакуумі ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{вир.}}=1$  год.).

3. Відпал гематиту або рудного матеріалу, що містить гематит, в середовищі молекулярного водню при температурі  $T=500^{\circ}\text{C}$ , тиску  $p=0,6\text{МПа}$  призведе до відновлення гематиту до магнетиту та чистого заліза.

4. Додавання до рудного порошку в процесі подрібнення в вібраційному млині карбонільного заліза сприяє відновлювальним процесам за рахунок прискорення реакцій дисоціації молекулярного водню на атомах заліза, які виступають в ролі катализатора.

5. Комплексне використання механоактивації та відновлювального відпалу дозволяє отримати залізо з гематиту, що входить до складу рудного матеріалу, та вилучити його за допомогою магнітної сепарації.

#### Список літератури:

1. Рудь В.Д., Савюк І.В., Самчук Л.М., Повстяна Ю.С. Аналіз кількості утворених відходів машинобудування та металургії на території України // Вісник ТНТУ. – Т.: ТНТУ, 2015. – Т. 79, № 3. – С. 130-136.
2. Юсфин Ю.С., Гиммельфарб А.А., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. Учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
3. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1979. 192 с.
4. Орфанова М.М., Семчук Я.М. Перспективи використання методів механоактивації для вирішення проблеми утилізації відходів // Вісник КрНУ ім. Михайла Остроградського. – Випуск 5/2013(82) – С. 160-165.
5. Волков В.Л., Сыркин В.Г., Толмасский И.С. Карбонильное железо. – М.: «Металлургия», 1969. – 256 с.
6. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. К термодинамике процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа // Вестник ЮУрГУ. Серия Металлургия. – 2011. – Вып. 17, № 36. – С. 33-38.

**Бондарь Н.П.**

Днепропетровский государственный технический университет

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГЕМАТИТА ЗА СЧЁТ ТЕРМООБРАБОТКИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МАТЕРИАЛА

#### Аннотация

В работе показаны результаты исследований влияния термообработки в вакууме и среде молекулярного водорода гематитосодержащего рудного материала на процессы восстановления оксида железа. Гематитовая руда, основными фазовыми составляющими которой являются оксиды  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , предварительно подвергалась механоактивации в вибрационной мельнице 70 ч., из них 30 ч. на воздухе, 10 ч. в воде и 30 ч. в воде с добавлением железа. Рентгенофазовым и рентгеноспектральным анализами показано, что отжиг в вакууме ( $T = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{выд.}} = 1$  ч.) приводит к частичному восстановлению гематита до магнетита, а термообработка в среде молекулярного водорода ( $p=0,6\text{МПа}$ ,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ) позволяет получить чистое железо.

**Ключевые слова:** гематит, восстановление, механоактивация, термообработка.

**Bondar N.P.**

Dniprovsk State Technical University

### RECOVERY OF HEMATITE DUE TO HEAT TREATMENT OF MECHANICALLY ACTIVATED IRON ORE MATERIAL

#### Summary

The paper presents the results of research on the influence of heat treatment in a vacuum and the molecular hydrogen environment of hematite-containing ore material on the reduction of iron oxide. Hematite ore, the main phase components of which are  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxides, were previously subjected to mechanoactivation in a vibrating mill for 70 h., of which 30 h. in the air, 10 h. in water and 30 h. in water with the addition of iron. X-ray diffraction and X-ray spectral analyzes show that annealing in a vacuum ( $T = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1$  h.) leads to partial reduction of hematite to magnetite, and heat treatment in a molecular hydrogen atmosphere ( $p=0,6\text{МПа}$ ,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ) allow to obtaining pure iron.

**Keywords:** hematite, recovery, mechanoactivation, heat treatment.