

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт новых материалов и технологий
Кафедра «Теплофизика и информатика в металлургии»

На правах рукописи

Дудко Вячеслав Анатольевич

**Исследование физико-химических и кинетических закономерностей процесса
обжига офлюсованных железорудных окатышей**

2.6.2. Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
канд. техн. наук, ст. науч. сотр.
Матюхин Владимир Ильич

Екатеринбург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОФЛЮСОВАННОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ.....	9
ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ОФЛЮСОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ.....	31
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКАТЫШЕЙ НА ИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	44
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ЗАВЕРШЕН- НОСТИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКА- ТЫШЕЙ.....	54
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ.....	69
5.1 Исследование влияния карбонатных материалов на свойства сырых и высушенных окатышей.....	69
5.2 Исследование свойств окатышей с добавками карбонатных материалов при обжиге.....	80
5.3 Особенности кристаллохимических преобразований в железорудных окатышах с добавками карбонатных флюсов.....	86
5.4 Изменение физической структуры обожженных окатышей.....	97
6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБОЖЖЕННОЙ МЕЛОВОЙ ВСКРЫШИ ПРИ ОФЛЮСОВАНИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ.....	102
6.1. Термодинамический расчет удельной теплоты, затрачиваемой на разложение карбонатов, содержащихся в меле.....	102
6.2. Влияние предварительной тепловой обработки мела на его свойства.....	106
6.3. Особенности уплотнения железорудных материалов с добавками обоженного мела.....	110

6.4. Закономерности изменения тепловых процессов при нагреве железорудных образцов с добавками обожженного мела.....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Технико-экономические показатели работы доменных печей могут быть существенно улучшены при использовании предварительно окислованных офлюсованных материалов. Получение такого типа компонентов доменной шихты на стадии подготовки металлургического сырья позволяет исключить вредное воздействие использования флюсов на основные процессы восстановления и плавления при производстве чугуна.

Несмотря на сложность изучения основных физико-химических процессов обжига и спекания офлюсованных материалов в теории и практике их производства происходит непрерывный поиск новых энергоэффективных и малозатратных способов улучшения их металлургических свойств. Для оценки степени воздействия на развитие внутренних кристаллохимических преобразований требуется знание кинетических и структурных закономерностей воздействия некоторых параметров окислования. В этой связи представленная диссертационная работа охватывает весь цикл исследований производства железорудных окатышей различной степени офлюсования с использованием, как традиционных карбонатных материалов, так и отходов промышленности.

В диссертационной работе на основе теоретических положений процессов окисления, формирования исходной структуры железорудных материалов разработаны принципы изучения кинетики, окисления магнетитовых окатышей, определены закономерности формирования структурных характеристик отдельных гранул, определяющих показатели их металлургических свойств, предложена методика оценки степени завершенности процессов окисления железорудного сырья.

Автором рассмотрены технологические возможности использования карбонатных материалов при производстве железорудных окатышей и проведена оценка использования для их офлюсования меловых вскрышных пород.

Рассмотренные в работе вопросы весьма актуальны при совершенствовании технологии и практики производства офлюсованных железорудных окатышей в условиях обжиговой конвейерной машины.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90192\19.

Степень разработанности темы исследования

На основании теоретических положений процесса окисления оксидов железа определены кинетические закономерности, рассмотрено влияние структурных характеристик окискованного сырья на показатели их металлургических свойств, разработана методика определения степени завершенности процесса окисления магнетитовых окатышей, выполнен анализ технологической возможности применения различных карбонатных материалов для офлюсования окатышей, обоснован способ офлюсования железорудного сырья с применением обожженной меловой вскрыши.

Цель и задачи работы

Целью работы является совершенствование процесса обжига офлюсованных окатышей на основе анализа физико-химических и кинетических закономерностей их упрочнения в условиях конвейерной обжиговой машины.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- установить кинетические закономерности окисления офлюсованных окатышей в условиях конвейерной обжиговой машины;

- оценить степень влияния структурных характеристик железорудных окатышей на формирование их металлургических свойств;
- разработать методику определения степени завершенности окислительного обжига в условиях обжиговой машины;
- определить технологические возможности использования карбонатных материалов при производстве железорудных окатышей;
- определить физико-химические закономерности получения офлюсованных окатышей с применением меловой вскрыши.

Научная новизна

1. Изучены физико-химические и кинетические особенности протекания процессов при обжиге офлюсованных магнетитовых окатышей, содержащих различные флюсующие добавки.

2. Разработана методика расчета характеристик поровой структуры окатышей, влияющей на протекание физико-химических процессов и на их металлургические свойства.

3. Разработана математическая модель кинетики протекания окислительно-восстановительных реакций при термообработке железорудных окатышей с различными флюсующими добавками.

4. Проведено исследование металлургических свойств окатышей с добавками различных карбонатных материалов в условиях работы обжиговой конвейерной машины ОК-306 Лебединского ГОКа, позволяющее частично решить проблему с использованием вскрышного мела.

5. Выполнено изучение минералогического состава и структуры обожженных окатышей с различными добавками флюсующих компонентов с использованием современных методов исследования.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложены кинетические уравнения для определения степени завершенности процесса окисления офлюсованных железорудных окатышей в условиях обжиговой машины.

2. Установлено, что значения характеристик поровой структуры офлюсованных гранул позволяют установить оптимальную продолжительность их обжига в условиях конвейерной обжиговой машины для обеспечения требуемой производительности и сохранения высоких показателей металлургических свойств.

3. Выполнены технологические исследования использования различных видов флюсов для получения офлюсованных железорудных окатышей с оценкой их поведения в процессе тепловой обработки на конвейерной обжиговой машине, изменения прочностных показателей, химического состава, кристаллохимических преобразований и физических свойств.

4. На основании теоретических и экспериментальных данных обоснована возможность и технологическая эффективность использования для офлюсования железорудных окатышей обожженной меловой вскрыши.

Методология и методы диссертационного исследования

Исследования выполнены в лабораторных и промышленных условиях с использованием физико-химических и минералогических методов анализа.

В работе использовались: рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000, программный пакет Siroquant V.4, бинокулярный микроскоп STEMI2000 CZ, поляризационный микроскоп Axioscope A1 CZ, сканирующий электронный микроскоп VEGA3 TESCAN, дифференциальный сканирующий

дериватограф STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH) с использованием программных пакетов Proteus Analysis 5.2 и Thermokinetics 3.1 Netzsch©.

Положения, выносимые на защиту

1. Обоснование уравнения кинетики изменения структуры железорудных окатышей, с учетом механизма и особенностей окисления магнетита в условиях плоской диффузии, учитывающих особенности изменения степени окисления близких к условиям обжига на конвейерной обжиговой машине.

2. Способ использования вскрышного мела в качестве флюсующей добавки в железорудных окатышах.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность обеспечивается надежностью исходных данных, применением стандартизированных методик анализа, современных средств и методик проведения эксперимента. Результаты исследований подтверждаются их воспроизводимостью.

Результаты работы представлялись на 2-х международных научно-технических конференциях. По теме диссертации опубликовано 7 научных статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 3 статьи в изданиях, индексируемых в базе Scopus.

ГЛАВА 1 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОФЛЮСОВАННОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Несмотря на снижение темпов производства черных металлов в России [1], доменный процесс остается самым производительным и масштабным производством. В подавляющем большинстве случаев для реализации производства чугуна в доменной печи используют кислые руды, содержащие в избытке окись кремния [2]. Для связывания кремнистых пород в доменную шихту вводят основные флюсы, которые могут быть представлены обычным или доломитизированным известняком, доломитом и другими карбонатными породами. Отрицательный тепловой эффект термического разложения карбонатных пород компенсируется только теплом кокса, сжигаемого у фурм, а образующаяся при этом двуокись углерода увеличивает расход твердого топлива. При этом, чем больше расход кокса, тем необходимо использовать большее количество известняка. Такое состояние доменной шихты требуется для обеспечения условий организации процесса плавления пустой породы и получения шлака требуемых свойств. Изменение условий формирования шлакового режима доменной печи возможно с использованием различного вида флюсующих добавок. Наиболее дешевым и достаточно эффективным средством управления шлаковым режимом доменной печи является использование известняка, сопровождающееся увеличением общего расхода кокса и снижением производительности. Проблема устранения вредного влияния известняка на доменный процесс может быть успешно решена только на стадии подготовки исходного сырья методом спекания или производства окатышей. Несмотря на определяющую долю агломерата в доменной шихте, производство окатышей развивается быстрыми темпами [3]. Получение офлюсованных окатышей с высокими металлургическими свойствами связано со значительным снижением температуры размягчения, ограниченным усвоением флюса и переводом извести в связанное состояние, а также значительным усложнением удаления серы при

обжиге [4]. В результате наблюдается снижение прочностных показателей офлюсованных окатышей, происходит формирование обожженных гранул с зональной структурой, сопровождающееся изменением кинетики их восстановления в условиях доменной печи, снижением производительности обжигового оборудования. При этом для прогнозирования металлургических свойств окатышей требуются показатели кинетики их высокотемпературного упрочнения и оценка влияния их на конечные показатели металлургических свойств.

Несмотря на сложность изучения процессов упрочнения железорудных материалов различной степени офлюсования происходит непрерывный поиск способов улучшения показателей их свойств с использованием различных флюсующих добавок, определяющих технико-экономические показатели обжига на конвейерной машине.

В этой связи, представленные в диссертационной работе экспериментальные данные, несомненно, актуальны и представляют существенный научный и практический интерес, как для технологии обжига исходного сырья, так и получения чугуна.

При доменной плавке железных руд используемые флюсы образуют с пустой породой и золой топлива сложные по составу соединения, которые формируют шлак [5].

Флюсы представляют собой сплав оксидов кальция, магния, кремния и алюминия. Их химический состав характеризуется отношением $(CaO + MgO) : (SiO_2 + Al_2O_3)$. При кислых плавках эта величина меньше единицы, а при основных – больше.

В подавляющем большинстве случаев при формировании шлакового режима доменной печи используют кислые руды, содержащие в избытке окись кремния. Для связывания кремнистых пород вводят в шихту основные флюсы, которые могут быть представлены обычным или доломитизированным известняком, доломитом и другими карбонатными породами. При избытке

кислых или основных пород в большинстве случаев [6, 7] практически невозможно или весьма затруднено получение чугуна заданного состава.

Образование шлака в доменной печи начинается при температуре 1000 – 1100°С и заканчивается в горне [8]. До фурм обычно доходит лишь топливо (кокс), через слой которого жидкий чугун и шлак стекают в горн. При прохождении расплава чугуна и шлака через слой раскаленного топлива температура обоих продуктов значительно увеличивается, что положительно сказывается на их расслоении в горне, доводке по химическому составу и выпуске из печи.

В зависимости от вещественного состава шлаки могут быть тугоплавкими и легкоплавкими [9]. Если состав шлака близок к эвтектике, то он быстро застывает; называются такие шлаки «короткими». Шлаки же других составов твердеют медленно, покрываясь густой коркой. Тугоплавкие шлаки также неудобны. Поэтому, как правило, состав шлаков рассчитывают из условий, что шлаки должны обладать необходимыми физическими свойствами и легко выходить из печи. Это достигается с помощью флюсующих добавок, вводимых в шихту. От состава шлака зависит не только жидкоподвижность его при выпуске, но и качество чугуна.

Использование сырого известняка в доменной плавке [10] сопровождается увеличением по времени и по высоте его тепловой обработки в плавильном агрегате обусловленное кинетикой разложения и закономерностями температурного режима нагрева. Отрицательный эффект реакции термического разложения карбонатов, формирование условий для развития реакции восстановления углекислоты углеродом кокса и пониженная восстановительная способность доменного газа сопровождается увеличением расхода кокса и уменьшением производительности доменной печи [11].

Для устранения вредного воздействия использования флюсов на доменный процесс успешно применяется перенос явлений разложения известняка на стадию подготовки металлургического сырья с получением офлюсованных агломерата и окатышей [12], для производства которых используется более дешевое топливо.

Используемые процессы обогащения рудных компонентов не позволяют изменить в желаемом направлении основность шихтовых материалов [13], а формируемый при обогащении эффект снижения содержания шлакообразующих компонентов в концентратах не соответствует металлургическим требованиям из-за высоких потерь железа.

В зависимости от степени офлюсования возможно формирования двух видов сырья: с ферритной структурой, образующейся при спекании неофлюсованных материалов при повышенной расходе топлива, и оливиновых, при использовании высокоофлюсованных материалов [14].

При спекании рудных материалов одним из основных связующих веществ является минерал фаялит (Fe_2SiO_4), который образуется в результате взаимодействия закиси железа с кремнеземом [15]. Его содержание колеблется в зависимости от расхода топлива и температур, развиваемых в зоне горения. При соответствующем увеличении количества углерода, возможно, весь кремнезем шихты перевести в легкоплавкие силикаты железа. Однако, получаемый спек при прочной и хорошо оплавленной структуре характеризуется пониженной восстановимостью. Чтобы избежать образования большого количества фаялита в исходную аглошихту обычно вводят добавки известняка, извести или доломита, которые взаимодействуя с кремнеземом и окисью алюминия, образуют более легкоплавкие и хорошо восстановимые минеральные сплавы.

Кроме улучшения восстановимости агломерата, добавки основных флюсов (известняка, доломита и пр.) интенсифицируют процесс спекания [16].

Наиболее активно интенсифицирует процесс спекания обожженная известь, присадка которой в количестве 4 – 7 % от веса шихты увеличивает производительность агломерационных машин на 25 – 60 % [17]. Известняк же в этих условиях обеспечивает прирост производительности по сравнению с обычным процессом (без добавки флюса) максимум на 10 – 12 %.

Различная эффективность флюсующих добавок связана в основном развитием процесса горения топлива [18] и способностью немедленно вступить в соединение с закисью железа, кремнеземом и Al_2O_3 и таким образом

предупредить образование трудновосстановимых силикатов железа или максимально ограничить эту реакцию, Известняк же становится реакционно-способным лишь после разложения с образованием извести, которое протекает с поглощением тепла при температурах 800 – 900°C и выше [19]. В этот период нагрева шихты процесс спекания идет без участия флюса и поэтому интенсифицирующее действие известняка ниже, чем обожженной извести.

При производстве офлюсованного агломерата с повышенной основностью (больше 1,0) флюсующие окислы равномерно распределены в массе кусков спеков [20]. В этом случае в зону плавления доменной печи поступает однородная смесь всех необходимых для шлакообразования компонентов, которая в значительной степени уже «подготовлена» к плавлению, так как в процессе агломерации не только происходит спекание компонентов пустой породы, руды и флюса, но и образуются легкоплавкие химические соединения (алюмосиликаты кальция и магния и др.). При этом переход первичных шлаков в жидкотекучее состояние происходит быстрее и завершается в значительно меньшем объеме печного пространства.

Опыт работы металлургических заводов на офлюсованном агломерате показал, что увеличение производительности доменных печей значительно превышает относительную экономию топлива [21]. В настоящее время агломерационные фабрики России производят только офлюсованный агломерат.

Повышенная основность аглошихты [22], даже при полном освоении флюса расплавом, ухудшает прочностные свойства агломерата, особенно при спекании с небольшим расходом топлива. Это связано с модификационными превращениями моносиликата кальция ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), который при охлаждении и длительном хранении агломерата переходит из β - в α -форму. При этом превращении он приобретает новые физические свойства, увеличиваясь в объеме на 10 %. В результате нарушается целостность кусков агломерата, образуется много мелочи, непригодной для доменной плавки.

Образование моносиликата кальция уменьшается, если в аглошихту вводить доломит или доломитизированный известняк [23].

Опыт работы Российских и зарубежных доменных печей показывает, что эффективность использования окатышей зависит от вида заменяемого ими железорудного материала. Первоначально окатыши в составе доменной шихты использовали в качестве замены рядовой, плохо подготовленной железной руды. Окатыши превосходили руду по содержанию железа, равномерности гранулометрического состава и механической прочности. Их применение привело к значительному улучшению технико-экономических показателей доменной плавки [24, 25, 26-29]. Так замена сырой руды в шихте доменных печей фирмы «Армко Стил К^о» США 50-70% окатышей позволило увеличить их производительность на 8 – 10 % и уменьшить расход кокса на 9,4 %. Полная замена неофлюсованными окатышами окускованного сырья и офлюсованного агломерата не выявила явного положительного эффекта [30, 31, 32, 33]. Увеличение доли неофлюсованных окатышей ССГОКа на доменной печи ММК объемом 1370 м³ с 28 до 100 % привело к увеличению расхода известняка, возрастанию удельного расхода кокса на 20 кг, а повышение среднесуточной выплавки чугуна составило всего 64 т. Замена офлюсованного агломерата 80 % неофлюсованных окатышей на доменной печи Тобата № 2 (Япония) полезным объемом 1657 м³ привело к увеличению удельного расхода кокса на 5,3% и снижению производительности на 11%. Это повлекло за собой увеличение общего перепада давления между фурмами и колошником, что указывает на уменьшение газопроницаемости всей шихты, вопреки улучшению газопроницаемости столба шихты в верхней части печи. Ход печи отличался нестабильностью, сопровождался увеличением выноса колошниковой пыли, что существенно снижало стойкость засыпных аппаратов.

Ухудшения в ходе работы доменной печи объясняются нарушением процессов шлакообразования, связанным со свойствами окатышей размягчаться раньше агломерата. Это показали исследования проведенные в ДМетИ [34]. Чем раньше (при более низкой температуре) начинается процесс размягчения окатышей, тем значительно ухудшается газопроницаемость столба шихты и замедляется сход материалов. Из-за более раннего плавления смеси окатышей с

агломератом, температурный интервал области (протяженность зоны) шлакообразования в печи расширяется. Это затрудняет форсированное ведение плавки, увеличивает неравномерность восстановительно-тепловой обработки шихтовых материалов и снижает технико-экономические показатели работы доменной печи. Эти негативные последствия можно устранить за счет приближения параметров восстановимости, температур начала размягчения и начала плавления проплавливаемых материалов (агломерата и окатышей).

Использование офлюсованных окатышей существенно улучшает показатели работы доменных печей. При полной замене агломерата офлюсованными окатышами на экспериментальной печи научно-исследовательского центра Горного бюро США наблюдалось увеличение производительности на 19 % и снижение расхода кокса на 9,8 % [35]. Увеличение доли офлюсованных окатышей основностью 1,25 в шихте с 10 до 50 % на доменной печи НТМК объемом 1513 м³ привело к возрастанию ее производительности на 3,2 %, при неизменном расходе кокса [36]. Замена неофлюсованных окатышей офлюсованными основностью 1,3 на доменной печи объемом 1845 м³ «Кобо Сейко» (Япония) повысила производительность печи на 63,7 % при снижении расхода кокса на 7,3 % [37]. Увеличение основности железорудных окатышей способствует повышению производительности доменных печей и снижению расхода кокса. Исследования, проведенные на доменной печи в Надахаме (Япония) при проплавке окатышей основностью 0,5, 1,0, 1,3 показали, что ее производительность возросла соответственно на 435, 687 и 1093 т/сутки по сравнению с плавкой на неофлюсованных окатышах, а расход кокса соответственно - не изменился, снизился на 40 и 42 кг [38]. Практика работы отечественных доменных цехов подтверждает улучшение технико-экономических показателей доменной плавки при использовании офлюсованных окатышей [11,15,53-56]. Для каждого конкретного агрегата должно быть определено оптимальное соотношение агломерата и окатышей. Так исследования работы доменных печей НТМК при использовании самоплавких окатышей Качканарского ГОКа (основность 1,20), проведенные УралНИИЧМ и институтом металлургии УНЦ АН СССР в 1983-84

гг. показали, что с увеличением в шихте доли окатышей до 100 % производительность доменной печи № 1 объемом 1242 м³ увеличилась на 14,2 % по сравнению с работой при 100 % содержании агломерата в шихте. Рост производительности печи за счет увеличения содержания железа в шихте составил 3,3 %, снижение потерь железа с колошниковыми газами - 1,7 % и за счет форсирования работы печи - 9,2 %. При этом расход кокса уменьшился на 7,6 %. Было установлено, что при существующем качестве агломерата и окатышей оптимальное соотношение их в шихте для данной печи составляет соответственно 30 и 70%. Для доменной печи № 5, имеющей больший объем, оптимальное содержание окатышей в шихте уменьшилось до 60%.

Производство офлюсованных окатышей связано с рядом серьезных технологических затруднений.

При отработке технологии обжига следует считаться с тем, что добавка в исходную шихту флюса значительно снижает температуру размягчения окатышей и интервал их расплавления [45], что ухудшает усвоение, и образование свободной извести после обжига с протеканием явления гидратации. Кроме того, скорость реакции образования ферритов, силикатов кальция и других твердофазных реакций не высока и значительно больше, чем время проведения обжига.

Образование минерального расплава в структуре окатышей существенно интенсифицирует развитие кристаллохимических преобразований [46], доводя их продолжительность до нескольких минут. При этом появляется опасность спекания отдельных гранул между собой.

Присутствие в структуре окатышей свободной извести усложняет развитие процесса удаления серы [47].

Однако, данные экспериментальных испытаний окатышей [48] свидетельствуют об увеличении степени окисления их структуры, связанной с увеличением порозности гранул при их обжиге. При этом улучшается равномерность и глубина процесса окисления окатышей, который заканчивается уже в зоне рекуперации.

Важнейшей особенностью обжига офлюсованных окатышей является возможность образования легкоплавких эвтектик [49], что открывает возможность существенного снижения уровня максимальных температур. При этом данные об изменении прочностных показателей окатышей существенно разнятся. Так в работе [50] отмечается снижение прочности гранул при основности выше 0,5. В работе [51] установлена экспериментальная зависимость роста прочности окатышей с увеличением их основности. Авторы работы [52] отмечают наиболее низкие прочностные показатели при основности гранул 1,0-1,4. Такое расхождение установленных зависимостей обусловлено, по-видимому, различными условиями проведения опытов, режимов обжига и свойств исследуемых материалов.

Обобщенные результаты исследований процесса упрочнения офлюсованных окатышей позволяют отметить наибольшую прочность на раздавливание и истирание у неофлюсованных окатышей [53]. При малых количествах добавок флюса, образующего упрочняющие соединения (ферриты кальция и др.) при спекании окатышей, их влияние еще не сказывается на увеличении разнородности структуры и снижении показателей прочности.

При повышенном количестве добавок флюса (увеличение степени офлюсования свыше 1,3) увеличивается количество несвязанного оксида кальция, который способствует разупрочнению гранул даже при жидкофазном спекании [54].

Таким образом, в зависимости от сочетания реагирующих между собой минеральных фаз при твердофазном и жидкофазном спекании прочность окатышей с ростом основности может значительно изменяться. При этом следует учитывать и другие процессы (вязкость, пористость, гранулометрический состав и др., значение которых определяет структурное состояние окатышей).

В настоящее время наметились и разрабатываются два основных направления теоретических и экспериментальных исследований по повышению качества железорудных окатышей [55]. Первое направление основано на использовании различных технологических и теплотехнических приемов,

обеспечивающих получение окисленных окатышей оптимальной структуры и вещественного состава с прочной связкой между отдельными гематитовыми зернами.

Установлено, что холодная и горячая прочность железорудных окатышей зависит от содержания кремнезема в концентрате, оптимальное количество которого составляет 4,0-5,5 %. При меньшем количестве SiO_2 в окатышах не получают должного развития процессы жидкофазного спекания, а при большем – имеет место разобшение рудных зерен в окатышах непрореагировавшими при низких температурах зернами кварца. Для различных концентратов существуют интервалы оптимальной основности, при которых окатыши обладают пониженной разрушаемостью в процессе восстановления в доменной печи. Увеличение основности выше определенного предела приводит к расширению в окатышах наружной мелкозернистой зоны с гематитовой связкой, обладающей пониженной прочностью при восстановлении [56]. Изменение механической прочности железорудных материалов от количества жидкой фазы характеризуется кривой, имеющей максимум при ее количестве 15 – 25 % [57]. Кроме этого, прочностные свойства окатышей существенно зависят от состава связующей фазы [58-61]. По степени возрастания прочностных свойств, связки располагаются в следующем порядке: гематитовая, ферритная, силикатная. Увеличение раскристаллизованной силикатной связки с агломератовидной структурой в офлюсованных окатышах способствует сохранению их прочности при восстановлении [62]. Институтом черной металлургии МЧМ СССР разработан способ получения окатышей, в которых цементирующей связкой служит высокопрочное закаленное стекло [63]. Для создания такого вида связки требуется равномерный и высокотемпературный обжиг с последующим охлаждением окатышей до 600-700°C со скоростью 400-500 К/мин. Однако такая высокая скорость охлаждения может привести к появлению в окатышах остаточных напряжений, снижающих их прочностные показатели [64]. Эффективным мероприятием, повышающим металлургические свойства сырья, является замена известняка доломитом при офлюсовании окатышей. Увеличение

количества оксида магния в окатышах с 0,6-0,8 до 2,0-2,2 % при неизменной общей основности приводит к повышению температур начала размягчения и плавления на 80-120°C и перемещению этих процессов в более глубокие зоны доменной печи, что улучшает газопроницаемость слоя шихты [65, 66]. При использовании 40 % доломитизированных окатышей в доменной шихте улучшилась газопроницаемость шихты, увеличилась рудная нагрузка на кокс с 3,55 до 3,80 кг, производительность печи на 1-3 %, а удельный расход кокса уменьшился на 40-50 кг/т чугуна.

Исследованиями [67, 68] показано, что восстановимость и горячая прочность окатышей зависят не только от количества и свойств связки, но и от физической структуры образцов. Любое мероприятие, приводящее к уплотнению окатышей, способствует снижению их восстановимости и росту показателей прочности. Авторы этих работ предлагают для окускования материалов, изготовленных из богатых концентратов и содержащих небольшое количество пустой породы, увеличивать давление при окомковании с 50 до 500 МПа. При этом для окатышей из концентрата с содержанием железа 71,4 % и температуре обжига 1250°C пористость уменьшается с 24,2 до 18,5 %, а прочность на раздавливание, восстановимость и разбухаемость изменилась соответственно с 26,8 МПа, 3,14 % O_2 /мин, 17,8 % до 89,0 МПа, 2,73 % O_2 /мин, 15,5 %. В работе [17] отмечено, что улучшение металлургических свойств окатышей возможно за счет изменения характера их пористости и размера зерен концентрата. При этом для образцов с одинаковым размером зерна разбухание и самопроизвольное разрушение уменьшается с увеличением исходной пористости. При крупных зернах концентрата разрушаемость окатышей всегда больше, чем при мелких. Увеличение открытой пористости достигается добавкой в шихту при производстве окатышей (основность 1,2) не менее 4 % углеродосодержащего материала (кокстик, древесный уголь и др. крупностью 0,1-3 мм) и от 3 до 9 % доломита. Проплавка таких окатышей, имевших общую пористость 34,2 против 26,3 % у обычных доломитизированных, в доменных печах Японии позволила

увеличить производительность печи на 1,7-5,9 % и снизить удельный расход кокса на 2,8-4,0 %.

Таким образом, улучшение металлургических свойств окатышей возможно как введением в шихту различных добавок, так и уменьшением тонины помола концентрата. Однако это всегда связано со снижением производительности обжиговых агрегатов и с увеличением себестоимости продукции.

Теория [70] и практика спекания железорудных материалов [71, 72] показывают, что одним из основных параметров процесса обжига является его температура. Предельное значение температуры обжига определяется условиями размягчения и оплавления окатышей. При низких температурах процесс упрочнения окатышей происходит в режиме твердофазного спекания, который отличается отсутствием или малым количеством жидкой фазы. Получаемые материалы характеризуются повышенной пористостью и восстановимостью, что способствует увеличению разбухаемости и снижает их прочность при восстановлении. Для большинства руд верхним пределом твердофазного спекания является 1200-1250°C. При дальнейшем повышении температуры обжига наступает режим жидкофазного спекания, который приводит к ускорению процесса упрочнения многокомпонентных систем. Увеличение температуры спекания позволяет значительно сократить время изотермической выдержки, необходимое для получения прочной структуры окатыша. Однако возможности повышения температуры обжига ограничиваются стойкостью механического оборудования конвейерных машин.

Одной из главных причин недостаточной эффективности использования окисленных окатышей в доменных печах является значительная доля в общей массе шихты окатышей с неудовлетворительной структурой, появление которых вызвано существенной неравномерностью условий термообработки материала по высоте слоя на конвейерной машине. С целью уменьшения этой неравномерности рекомендуется добавлять в шихту 0,2-1,2 % твердого топлива [87] или вдувать в слой окатышей угольную пыль [88]. За счет дополнительных источников тепла в материале или теплоносителе перепад максимальных температур по высоте слоя

снижается до 60-100°C. Однако сжигание угольной пыли значительно усложняет процесс обжига окатышей и ухудшает условия работы обслуживающего персонала.

Организация интенсивного нагрева за счет повышения температуры теплоносителя в зоне подогрева от 900 до 1200°C и увеличения скорости нагрева окатышей до 150-200 К/мин позволяет поднять температурный напор между газом и материалом, интенсифицировать теплообмен в слое и улучшить однородность термообработки по высоте слоя [75, 76]. Но такой способ обжига интенсифицирует теплообмен в основном в верхней части слоя окатышей, скорость нагрева материала нижних горизонтов не превышает 80-100 К/мин.

Способ обжига окатышей в повышенном слое (450-600 мм), внедренный на Качканарском ГОКе [77, 78], позволил увеличить время обработки материала при высокой температуре и использование тепла обожженных окатышей в зоне рекуперации. При этом выход годной продукции увеличился с 85,5 до 88,3 %, а расход топлива снизился с 65,7 до 58,5 кг/т окатышей [75]. Следует отметить, что обжиг окатышей в высоком слое возможен при наличии резерва мощности тягодутьевых установок.

В работе [79] показано, что увеличение давления газов в горне обжиговой машины до 0,2 МПа интенсифицирует процессы теплообмена и спекания. При этом возможно увеличение производительности в 2,25 раза при улучшении качества окатышей в 1,7 раза и снижении тепловых затрат на 20 %. Внедрение такого способа обжига требует создания полностью герметичных обжиговых машин.

Наиболее эффективным способом, позволяющим устранить неравномерность термообработки окатышей по высоте слоя на обжиговых машинах конвейерного типа и улучшить качество готовой продукции, является обжиг при сжигании газообразного топлива в слое материала. Первые сообщения о сжигании газа в слое кусковых материалов при подготовке руд к плавке появились в 1951-1956 годах в нашей стране в работах Ф.М. Базанова, И.И. Ровенского, Н.Н. Бережного и за рубежом О. Леллепа [93-96]. Однако

неработанность теплотехнических сторон процесса горения газообразного топлива в плотном слое кусковых материалов сдерживала внедрение такого способа термообработки руд и концентратов в производство.

Другим принципиально новым направлением производства железорудного сырья, сохраняющего прочность при нагреве и восстановлении в доменной печи, является получение частично восстановленных окатышей или брикетов с вюститно-магнетитовой структурой. Исследователями [69] установлено, что магнетитовые окатыши при низкотемпературном восстановлении практически не разбухают и сохраняют остаточную прочность до 2,8 кН/окатыш. Степень разбухания у таких окатышей не превышает 1,2 %, в то время, как гематитовые разбухают на 6,4-9,6 % [97]. Получение частично восстановленных окатышей возможно лишь при безокислительном обжиге в нейтральной или восстановительной атмосфере. На основе современных представлений об окислительно-восстановительных процессах железорудных материалов разработано несколько способов получения такого вида сырья.

На заводе «Сибэлектросталь» успешно применяется способ обжига рудотопливных окатышей в токе дымовых газов на конвейерной машине ОК-18 [80, 81]. При содержании в шихте 11-13 % углерода степень металлизации окатышей составляет 45-50 %, а удельная производительность - 0,3-0,5 т/м²ч. Низкая удельная производительность установки и необходимость иметь специальные водоохлаждаемые спекательные тележки являются существенным недостатком этого способа.

Сотрудниками МИСиС исследован способ получения железо-вюститных спеков из двухслойных окатышей с ядром из частиц известняка и рудотопливной оболочкой с 5,2-11,4 % углерода [82, 83]. Полученные спеки отличаются хорошей восстановимостью, практически не разрушаются в процессе восстановления и имеют степень металлизации 30-50 %. Однако для использования в доменной печи необходимо дробление и грохочение полученных спеков, что снижает выход годного продукта и повышает его себестоимость.

Тульским филиалом ЦНИИЧМ разработан и освоен способ восстановления железорудных окатышей газообразным восстановителем на конвейерной машине [84]. В качестве восстановителя используются продукты высокотемпературной кислородной конверсии природного газа при коэффициенте расхода воздуха 0,38-0,40. Для уменьшения тормозящего действия окислительных составляющих газа применяли комбинированное восстановление за счет добавления в шихту до 3-6 % С. Конверсию природного газа осуществляли в дуговом нагревателе, что значительно усложняет процесс и увеличивает затраты на получение восстановительного газа.

Исследованиями, проведенными в институте металлургии УНЦ АН, было установлено, что прочность окатышей из качканарских концентратов повышается при восстановительно-тепловой обработке, если в формировании связок принимает участие двухвалентное железо. Получить такие окатыши можно при интенсивном нагреве, когда окатыши не успевают полностью окислиться и содержат до 8-10 % FeO [69, 76]. Проплавка таких окатышей в доменных печах НТМК сопровождалась увеличением производительности на 1,5-2,5 % на каждые 10 % окатышей в шихте [69]. Однако при существующем способе обжига повышение скорости нагрева окатышей до 200-250 К/мин на конвейерной машине возможно только для верхней части слоя.

Для получения окатышей с содержанием 6-8 % FeO служит способ обжига, в основу которого положена диссоциация гематита при температуре 1340-1350°C [85]. Внедрение такого способа обжига повлечет за собой увеличение расхода топлива.

С целью производства железорудного сырья с вюститно-магнетитовой структурой разработан способ обжига рудотопливных окатышей на конвейерной машине [86], который предполагает создание в горне обжиговой машины слабоокислительной атмосферы за счет рециркуляции дымовых газов. Изготовленные таким способом окатыши содержат до 57-59 % FeO и имеют прочность при восстановлении в 5-8 раз большую, чем окисленные.

Получение частично восстановленных окатышей на конвейерной машине возможно при сжигании газообразного топлива с недостатком окислителя непосредственно в слое обрабатываемого материала [87]. Повышение качества окисленных окатышей, получение частично восстановленных и металлизированных окатышей на конвейерных машинах возможно при комбинированном способе обжига, который осуществляется сжиганием газообразного топлива над слоем и в слое обрабатываемого железорудного материала. Последний может содержать и твердое топливо.

Технология производства офлюсованных окатышей отличается от технологии производства неофлюсованных окатышей, как при формировании сырых окатышей, так и при их обжиге. При производстве сырых окатышей необходимо особое внимание уделять состоянию вспомогательного оборудования для помола и дозировки флюсов, способу помола, тонкости помола и иметь данные по влиянию тонкости помола на свойства сырых и высушенных окатышей. При обжиге окатышей необходимо учитывать влияние более низкой скорости нагрева офлюсованных окатышей до температуры обжига, более узкий температурный интервал обжига по сравнению с неофлюсованными окатышами [89 – 99].

С точки зрения тонкости помола флюсующих материалов с повышением основности увеличиваются, удельная поверхность смеси, количество контактов частиц и, как результат, прочность окатышей. При изучении прочности сырых окатышей установлено, что их прочность зависит только от гранулометрического состава и количества контактов и не зависит от типа добавляемого флюса. Тип флюсующего материала влияет только на крупность комкуемой смеси и, кроме этого, на влажность сырых окатышей [100].

Увеличение удельной поверхности комкуемой смеси влияет на повышение прочности как сырых, так и высушенных окатышей. Флюсующие добавки между зернами концентрата во время сушки твердеют. Это ведет к увеличению адгезионных сил и к упрочнению окатышей. Различное влияние всевозможных

флюсов на прочность высушенных окатышей зависит от химико-минералогического состава комкуемого концентрата.

При разработке режима обжига офлюсованных окатышей необходимо учитывать эндотермическую реакцию диссоциации известняка и уменьшение температуры в средней и нижней частях слоя окатышей на обжиговой ленте. Это требует дополнительного увеличения подвода теплоты в зону подогрева.

Повышение температуры в обжиговом агрегате вызывает определенные изменения процессов внутри окатышей, в результате которых образуется шлаковый расплав. Для офлюсованных окатышей при одинаковой температуре обжига характерным является более значительное их оплавление [101].

Образующийся расплав с высокой основностью, препятствует транспорту газообразных составляющих к поверхности и от поверхности рудных зерен. Ухудшение условий диффузии кислорода проявляется в понижении степени окисления магнетита в гематит и в уменьшении степени десульфурации. Ухудшение условий диффузии восстановительных газов и газообразных продуктов, образующихся при восстановлении, проявляется в понижении восстановимости офлюсованных окатышей. Автором работы [102] был проведен анализ механизма формирования микроструктуры и минерального состава магнетитовых офлюсованных окатышей, после их окислительного обжига и металлизации в шахтной печи. Было выявлено негативное влияние низкотемпературных кремний-щелочных стеклофаз на характеристики окатышей. Скорость нагрева офлюсованных окатышей до температуры обжига должна быть меньшей, чем неофлюсованных. Температура обжига с увеличением основности окатышей понижается, а интервал температуры обжига сужается.

Обжиг офлюсованных окатышей можно вести только в агрегатах, обеспечивающих возможность регулирования температуры в узком интервале [103].

При оценке оптимальной температуры обжига офлюсованных окатышей необходимо учитывать их восстановимость и прочность [101]. С точки зрения восстановимости оптимальной температурой обжига офлюсованных окатышей

считают температуру 1200°C, которой соответствует более высокая степень восстановления независимо от основности окатышей.

Прочность офлюсованных окатышей зависит от степени окисления. Повышение основности связано с уменьшением степени окисления и вследствие этого с уменьшением прочности окатышей при раздавливании. На прочность офлюсованных окатышей и другие их свойства влияет также тип связующего [104].

Автором работы [105] были проведены обширные исследования по изучению влияния бенто-полимерных композиций на свойства железорудных окатышей, а также были предложены решения по совершенствованию подготовки шихты для их производства. В этой работе было установлено положительное влияние бенто-полимерных связующих на структуру и качественные характеристики окатышей, произведена систематизация различных полимерсодержащих связующих по их роли в формировании качества неофлюсованных и офлюсованных окатышей, как сырых, так и обожженных.

В процессе производства офлюсованных окатышей определенные трудности возникают при удалении серы [106]. С увеличением основности окатышей содержание остаточной серы в окатышах увеличивается и уменьшается при увеличении температуры обжига.

Сера, образующаяся в результате диссоциации и окисления сульфидов, присутствует в газообразной среде в виде SO_2 и активно поглощается флюсовыми составляющими окатышей [106]. Сульфаты, образующиеся из адсорбированных в окатышах SO_2 и CaO , как и сульфаты в исходном материале, разлагаются трудно. Десульфурацию затрудняют присутствие расплава и низкое парциальное давление кислорода в атмосфере. Содержание серы изменяется не только в процессе обжига, но и при охлаждении окатышей.

Повышение основности окатышей ведет к уменьшению производительности обжиговой машины. Одной из причин уменьшения производительности является более продолжительный обжиг, необходимый для окисления магнетита в гематит. Другой причиной является меньший выход

годного в результате удаления CO_2 [107]. С точки зрения расходов важным является более высокий расход теплоты при производстве офлюсованных окатышей. Более низкая прочность офлюсованных окатышей и ее изменение при хранении создают определенные трудности при транспортировке окатышей.

Изучение кинетики окисления магнетита представляет определенный интерес, так как реакция окисления магнетита является одной из основных в сложном комплексе физико-химических процессов, сопровождающих термическую обработку магнетитовых окатышей [88]. Образующийся при обжиге окатышей гематит является весьма активным химическим компонентом, при спекании зерен которого повышаются прочностные характеристики окатышей и существенно интенсифицируются твердофазные реакции с участием извести.

Большое влияние на свойства окатышей и особенно на их поведение при восстановлении оказывает температурный интервал окисления, так как условия окисления магнетита в окатышах предопределяют образование твердофазных ферритов [89].

Окисление магнетита сопровождается выделением значительного количества теплоты [90]. Зная температурные интервалы окисления магнетита, можно рационально распределять источники тепловыделения по технологическим зонам обжиговых машин конвейерного типа. В результате достигаются оптимизация теплового режима обжига и снижение удельного расхода топлива. Данные о кинетике окисления железорудных окатышей во всем диапазоне температур весьма важны и для оценки степени завершенности обжига к тому или иному моменту времени.

Вид используемого кинетического уравнения зависит от механизма окисления магнетитовых окатышей. Анализ ряда работ [91, 92-98] позволяет заключить, что процесс окисления окатышей состоит из трех фронтально распространяющихся и накладывающихся одна на другую стадий: 1 – полное окисление дисперсно-кристаллического магнетита самых тонких фракций (развивается при температурах 400 – 600°C во всем объеме окатыша); 2 – образование гематитовой оболочки вокруг крупных зерен магнетита (начинается

при температуре 700°C); 3 – реакционно-диффузионное окисление крупных зерен магнетита (при температуре обжига выше 800°C). Многие вопросы кинетики окисления магнетитовых окатышей недостаточно изучены, например, влияние различной степени офлюсования окатышей, скорости их нагрева, температурно-временного фактора, состава газовой атмосферы и др.

С целью получения железорудных окатышей с высокими металлургическими свойствами разрабатывают специальные технологии и режимы их термообработки [88 – 94]. При этом особое внимание уделяют сохранению целостности окатышей, так как наличие в них трещин, сколов и других дефектов приводит к их разрушению в доменных и шахтных печах металлзации. Причем режимы термообработки разрабатывают с учетом свойств исходных окатышей: общей пористости, влажности, однородности структуры, размера окатышей и т.п. Однородность структуры окатышей во многом определяет их свойства и качество. Поэтому не случайно все технологические и теплотехнические режимы направлены на получение однородных окатышей с высокими показателями прочности [95 – 101]. В свою очередь однородность структуры окатышей определяется количеством и распределением минеральных фаз и пористости [102 – 107]. Минеральный состав в свою очередь определяется химическим составом концентрата, а также количеством и видом добавок при формировании шихты [108, 109].

До настоящего времени вопрос формирования оптимальной исходной структуры окатышей и ее влияние на металлургические свойства окатышей является недостаточно изученным. Исходную структуру окатышей обычно связывают с их плотностью, которая зависит от пористости. При изучении влияния пористости исходных окатышей на конечные результаты их термической обработки используют общую пористость [110 – 112], полагая, что она характеризует как свойства шихт, из которых изготовлены окатыши, так и работу окомковательного оборудования. Общую пористость используют в расчетах и для объяснения особенностей формирования обожженных окатышей.

Статистическая обработка имеющихся данных по общей пористости показала, что диапазон ее изменения небольшой (порядка 29 – 35 %) и она не может однозначно характеризовать поровую структуру как исходных, так и обожженных окатышей. В действительности, основными факторами, непосредственно влияющими на протекание физико-химических процессов при термической обработке окатышей является не общая пористость, а ее характеристики (диаметр пор, их разветвленность и распределение по радиусу, и главное – поверхность пор).

При одинаковой общей пористости процесс спекания протекает интенсивнее у окатышей, изготовленных из более тонкого концентрата, что связано с большим количеством контактов и меньшими размерами пор и зерен. С уменьшением величины зерен интенсифицируется и процесс окисления. С другой стороны, в более тонких капиллярах, образуемых порами, замедляются диффузионные процессы удаления влаги, переноса кислорода и диоксида углерода, протекающие при обжиге окатышей. Поэтому оптимизация структуры исходных окатышей является одной из наиболее актуальных проблем.

Термообработка железорудных окатышей на обжиговой конвейерной машине сопровождается сложными физико-химическими процессами, связанными с окислением магнетита, диссоциацией и восстановлением гематита, разложением карбонатов, твердо – и жидкофазного спекания, образованием новых химических соединений [88 – 94]. Из анализа приведенных работ следует, что металлургические свойства офлюсованных окатышей, могут быть существенно повышены. При этом необходимо иметь в виду, что прочность окатышей при термообработке в регулируемой атмосфере определяется не только конечной степенью их окисленности, но и взаимным расположением в них гематитовых и магнетитовых зон [95]. Для разработки оптимальных режимов обжига окатышей необходимо иметь данные по изменению содержания монооксида железа, степеней окисления магнетита и диссоциации гематита в зависимости от продолжительности и температуры термообработки окатышей, содержания кислорода в газовой фазе и др.

На основе литературного обзора определена конечная цель диссертационной работы направленная на совершенствование процесса обжига офлюсованных окатышей на основе анализа физико-химических и кинетических закономерностей их упрочнения в условиях конвейерной обжиговой машины. При этом предлагается решить следующие задачи:

1. Установить кинетические закономерности окисления офлюсованных окатышей в условиях конвейерной обжиговой машины.
2. Оценить степень влияния структурных характеристик железорудных окатышей на формирование их металлургических свойств.
3. Разработать методику определения степени завершенности окислительного обжига в условиях обжиговой машины.
4. Установить технологические возможности использования карбонатных материалов при производстве железорудных окатышей.
5. Определить физико-химические закономерности получения офлюсованных окатышей с применением меловой вскрыши.

Железорудные гранулы диаметром 11 – 13 мм получали в лабораторном барабанном окомкователе диаметром 1 м. Сырые окатыши подвергались естественной сушке при комнатной температуре. Пористость высушенных окатышей составляла 31,5 %.

Исследуемые окатыши диаметром 13 мм в количестве 15 шт. помещали в корзину из платиновой проволоки и обжигали в печи Таммана в изоскоростном режиме (конечная температура нагрева составляла 1350°C). Температурный режим контролировали с помощью платино-платинородиевой термопары, спай которой устанавливали в центре одного из окатышей, и вторичного прибора ТРМ. Скорость нагрева (охлаждения) изменяли в диапазоне 50 – 120°C/мин. Слой окатышей продували газом, состоящим из смеси (смесь воздуха с гелием), расход которого составлял 10 л/мин. Состав газовой среды контролировали с помощью хроматографа Shimadzu GC-2010 Pro и поддерживали содержание в ней кислорода в пределах 2,5 – 21,0 %. Скорость фильтрации газовой смеси в реакционной камере диаметром 50 мм фиксировалась 0,1 м/с чтобы исключить влияния диффузионных затруднений при окислении окатышей.

Степень окисления гранул α , % по ходу процесса рассчитывали по данным химического анализа исходных, а также нагретых до заданной температуры и охлажденных в воде окатышей по формуле

$$\alpha = \left(1 - \frac{g_{Fe}^0 g_{FeO}}{g_{FeO}^0 g_{Fe}}\right) 100, \quad (2.1)$$

где g_{Fe}^0 и g_{FeO}^0 – содержание Fe и FeO в исходных окатышах, мас. %;

g_{Fe} и g_{FeO} – содержание Fe и FeO в окатышах, нагретых до заданной температуры, мас. %.

Основные результаты исследований кинетики окисления офлюсованных окатышей представлены в таблице 2.2.

По результатам испытаний были установлены экспериментальные зависимости степени окисления офлюсованных магнетитовых окатышей от температуры обжига и содержания кислорода в газовой атмосфере при разных скоростях нагрева окатышей. Их анализ позволил установить, что при скоростях

нагрева окатышей, реально используемых на конвейерных машинах ($80^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), в окислительной атмосфере (15 – 21% O_2) при нагреве до температуры обжига имеет место практически полное окисление окатышей до степени порядка 90%. При этом было установлено, что степень окисления окатышей, нагреваемых с различной скоростью до одинаковых температур, различна. Меньшей скорости нагрева соответствует большая степень окисления структуры окатышей.

Закономерное увеличение степени окисления при заданной температуре с увеличением скорости нагрева связано с большей длительностью пребывания окатышей в диапазоне температур активного окисления и может свидетельствовать о неизменном механизме окисления постоянных кинетических константах в используемом интервале скоростей.

Относительно влияния содержания кислорода в газовой фазе на процесс окисления необходимо отметить, что уменьшение его содержания в газовой фазе до 2,5 – 5,0 % снижает степень окисленности. Однако при нагреве до температур обжига степень окисления окатышей сохраняется на довольно высоком уровне, достигая 60 – 70 %. Падение скорости окисления со снижением окислительного потенциала газовой фазы хорошо согласуется с принятым диффузионным механизмом процесса окисления и объясняется уменьшением скорости переноса кислорода по порам при его меньшей концентрации в ядре газового потока [115].

Для подтверждения этого предположения проведен анализ кинетических констант в зависимости от содержания кислорода и скорости нагрева. Необходимые для расчета скорости окисления при разных температурах определяли графическим дифференцированием экспериментальных зависимостей $\alpha = f(t, \tau)$. Используя зависимость изменения степени окисления [116] устанавливали энергию активации процесса окисления. Результаты расчетов сведены в таблицу 2.3.

Таблица 2.3 – Значения кажущейся энергии активации процесса окисления магнетитовых окатышей в ходе изоскоростного нагрева в газовой атмосфере с разным содержанием кислорода

O ₂ , %	α , %	E _{каж} , кДж/моль
21,0	40	56,52
21,0	60	34,75
21,0	80	48,57
10,0	40	44,80
10,0	60	48,99
10,0	70	43,96
5,0	30	33,08
5,0	40	56,52
5,0	60	49,41
2,5	25	51,50
2,5	40	44,80
2,5	55	49,41

Анализ полученных данных позволил установить, что величина энергии активации практически не изменяется с увеличением степени окисления. Это указывает на неизменность принятого механизма развития процесса в изучаемом интервале температур (500 – 1200°C) при степенях превращения ($\alpha = 25 - 90\%$). Среднее значение энергии активации процесса окисления магнетитовых окатышей составляет 46,06 кДж/моль и не зависит от содержания кислорода в газовой фазе. В то же время при изотермическом окислении и малых скоростях нагрева в работе [117] установлено уменьшение энергии активации этого процесса с увеличением степени окисления, что связано с интенсификацией переноса ионов железа и кислорода через границу раздела по мере спекания зерен, покрытых с поверхности слоем образующегося гематита.

Предложенный метод не позволяет определить константу скорости реакции, необходимую для расчета степеней окисления окатышей на отдельных стадиях термообработки. Для получения количественной зависимости степени окисления от времени, температуры и содержания кислорода в газовой фазе необходимо помимо энергии активации определить константу скорости. Для этого экспериментальные кривые описывали кинетическими уравнениями, приведенными в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные кинетические уравнения твердофазных реакций

№ п/п	Уравнение	Процесс, определяющий скорость реакции
1	$F(\alpha) = \alpha^n$, где $n = 1/4; 1/3; 1/2; 1; 2$	Одномерная диффузия
2	$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	Реакция на границе раздела фаз, сферическая симметрия
3	$F(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$, где $n = 1; 3/2; 2; 3; 4$	Образование зародышей
4	$F(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/n}]^2$	Трехмерная диффузия, сферическая симметрия
5	$F(\alpha) = (1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$	Объемная диффузия, регулируемая реакцией на границе фаз

Результаты расчетов показали, что наилучшее приближение к экспериментальным кривым получено при использовании уравнения Джандера, записанного для неизотермических условий в виде [118]:

$$[1 - (1 - \alpha_i)^{1/3}]^2 - [1 - (1 - \alpha_{i-1})^{1/3}]^2 = \frac{A}{\omega r^2} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \quad (2.2)$$

где α – степень окисления окатышей; A – кинематическая константа, мин^{-1} ;

ω – скорость нагрева, К/мин ; r – радиус шара, м ;

E – энергия активации, кДж/моль ;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/(мольК) ;

T – абсолютная температура, К .

Так как зависимость (2.2) выведена в предположении замедленной диффузии реагента через слой продукта, имеющего форму шара, можно допустить, что лимитирующим звеном процесса окисления является перенос кислорода через окисленную гематитовую оболочку к поверхности магнетитового ядра. Этому механизму соответствует зональная модель структуры частично окисленных окатышей [119].

Для выбора кинетических параметров A и E были найдены суммы квадратов отклонения экспериментальных значений степеней окисления от рассчитанных по уравнению (2.2) для различных величин энергии активации.

По результатам исследований было установлено, что наименьшие отклонения имеют место для диапазона энергий активации $E = 25,12 - 50,24$ кДж/моль. В связи с тем, что полученное ранее при анализе кинетических кривых с разными скоростями нагрева значение энергии активации $E = 46,06$ кДж/моль попадает в указанный интервал, его также следует принять как наиболее вероятное для процесса окисления магнетитовых окатышей в изоскоростном режиме нагреве. Предэкспоненциальные множители для этой величины E сведены в таблицу 2.5. С учетом постоянства энергии активации в изоскоростном режиме нагрева было установлено, что константа скорости реакции практически не зависит от темпа нагрева и уменьшается при снижении содержания кислорода в газовой фазе.

Таблица 2.5 – Константы скорости процесса окисления титаномагнетита в офлюсованных окатышах

Скорость нагрева, °С/мин	Значение A , мин ⁻¹ при содержании O_2 , %			
	21	10	5	2,5
50	6,9	4,2	3,3	2,5
80	7,1	4,9	3,5	2,3
120	7,8	4,9	3,7	2,9

Зависимость величины A от объемной доли кислорода (P_{O_2}) в координатах $\lg A - \lg P_{O_2}$, приведенная на рисунке 2.1, имеет линейный характер:

$$\lg A = \lg K + n \lg(P_{O_2}), \quad (2.3)$$

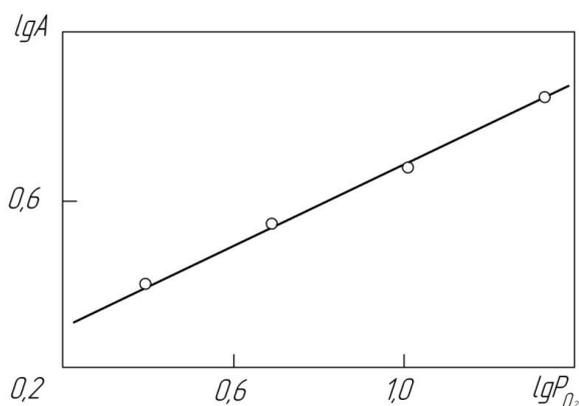


Рисунок 2.1 – Зависимость $\lg A$ от $\lg P_{O_2}$ для процесса окисления окатышей при изоскоростном режиме нагрева

По тангенсу угла наклона этой прямой определяли величину n , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат при $\lg P_{O_2} = 0$ – коэффициент K . Используя значения этих показателей и подставляя в уравнение (2.2) значение A из выражения (2.3), установлено кинетическое уравнение:

$$[1 - (1 - \alpha_i)^{1/3}]^2 - [1 - (1 - \alpha_{i-1})^{1/3}]^2 = \frac{61,2 P_{O_2}^{0,456}}{\varpi r^2} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{46060}{RT}\right) dT. \quad (2.4)$$

Таким образом, выполненный кинетический анализ позволил установить, что при скоростях нагрева и содержаниях кислорода в газовой фазе, характерных для конвейерных обжиговых машин [113, 114] ($\varpi = 50 - 120^\circ\text{C}/\text{мин}$, $P_{O_2} = 2,5 - 21,0\%$) окислений офлюсованных окатышей из магнетитовых концентратов протекает в диффузионном режиме с медленной диффузией кислорода по порам окисленной оболочки. Это определяет зональную структуру частично окисленных окатышей в виде гематитовой оболочки и магнетитового ядра.

Найденные закономерности характерны для условий нагрева окатышей в диапазоне $500 - 1200^\circ\text{C}$ при отсутствии жидких шлаковых включений. Отсутствие жидкофазного спекания обеспечивает постоянство объема пор в ходе протекания

процесса окисления. Неизменность поровой структуры объясняет независимость энергии активации от степени окисления и температурного интервала его развития.

Высокотемпературная термообработка с участием жидких фаз приводит к интенсивному жидкофазному спеканию с изменением объема и конфигурации пор [119]. Это, в свою очередь, существенно влияет на кинетические константы процесса окисления, зависящие от скорости диффузии кислорода по порам гематитовой оболочки. Следовательно, для описания процесса окисления в ходе охлаждения окатышей после обжига необходимы специальные исследования с окатышами, имеющими структуру и состав, соответствующие температуре и времени их при высокотемпературной выдержке.

Для изучения процесса окисления в условиях жидкофазного спекания железорудных окатышей были выполнены исследования процесса их нагрева в печи Таммана со скоростью $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температур 1350 , 1250 и 1180°C . Для того чтобы во время 8-минутной изотермической выдержки сформировать структуру в окатышах, соответствующую разным количествам в них монооксида железа, режим изоскоростного нагрева гранул и первоначальную стадию выдержки проводили в нейтральном газе, а завершающий этап выдержки – в окислительных условиях. Соотношение длительности нейтральной и окислительной выдержек (мин) поддерживалось равным $6/2$, $4/4$, $2/6$, $0/8$. Этот интервал изменения выдержки соответствует условиям обжига магнетитовых окатышей в условиях обжиговых машин.

Обожженные окатыши охлаждались со скоростями 100 и $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при содержании кислорода в газовой фазе, равном 15% до разных температур в интервале $1300 - 500^{\circ}\text{C}$ с шагом в 50°C и закачивали в воде. По данным химического анализа исходных и охлажденных окатышей рассчитывали степень окисления магнетитовых окатышей по формуле (2.1).

На рисунке 2.2 представлены экспериментальные зависимости степени окисления магнетитовых окатышей от температуры, полученные в ходе охлаждения окатышей, предварительно обожженных при температурах 1180 , 1250

и 1350°C. Их анализ показал, что при охлаждении магнетитовых гранул на воздухе в течение 8 мин к концу обжига они имели высокие степени окисленности ($\alpha = 90\%$), которые практически не менялись в процессе охлаждения. В окатышах, обожженных при 1350°C, (рисунок 2.2, в) независимо от степени предварительного окисления также наблюдали незначительное изменение окисленности при охлаждении.

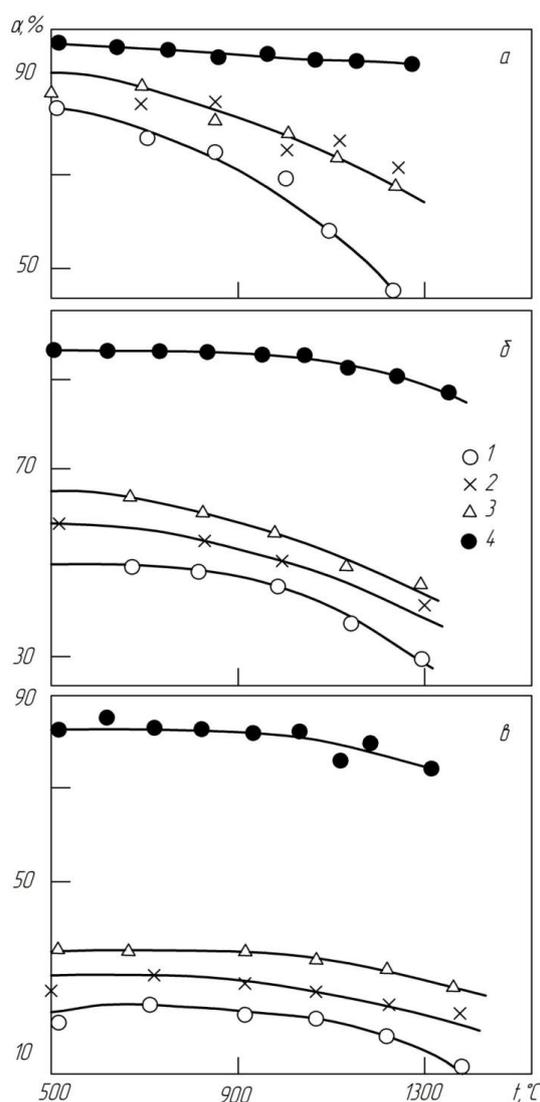


Рисунок 2.2 – Зависимость степени окисления окатышей от температуры при их охлаждении после обжига при 1180(а), 1250(б), 1350°C (в). Время термообработки в окислительной атмосфере, мин: 1-2, 2-4, 3-6, 4-8

Это связано со значительным их спеканием и затруднениями доступа кислорода к зернам магнетита. Окатыши обожженные в изоскоростном режиме до максимальных температур 1180 и 1250°C при отсутствии или малом количестве

жидких фаз, интенсивно окисляются в ходе охлаждения. Так, для окатышей, имеющих после обжига при 1180°C степень окисления $\alpha = 45\%$, наблюдается увеличение степени окисления к концу охлаждения до $\alpha = 85\%$, что соответствует снижению содержания монооксида железа с 12 до 3 %. При меньшей степени окисления окатыши, обожженные до температуры 1250°C также интенсивно окисляются (рисунок 2.2, б).

Кроме температуры обжига интенсивность окисления структуры железорудных магнетитовых окатышей характеризуется остаточным содержанием монооксида железа, по мере уменьшения которого скорость их окисления снижается. Темп сокращения скорости окисления с увеличением степени окисления гранул не зависит от степени их предварительного окисления в обжиге и определяется только конечной температурой. Это позволяет описывать условия окисления магнетитовых окатышей единым уравнением ход всех кинетических кривых, полученных для определенной температуры обжига.

Сумма квадратов отклонений экспериментальных значений степени окисления α от рассчитанных с использованием различных видов функций $F(\alpha)$ приведенных в таблице 2.4, оказались минимальными для функции $F(\alpha) = \alpha$, характеризующей диффузию через плоский слой продукта реакции. Тогда для неизотермических условий уравнение, описывающее экспериментальные кривые, можно записать в виде:

$$\alpha_i - \alpha_{i-1} = \frac{A}{\varpi} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (2.5)$$

При выборе кинетических параметров A и E рассчитали среднеквадратичное отклонение для различных значений энергий активации по уравнению (2.5). Установлено, что в интервале значений $E = 41,87 - 66,99$ кДж/моль имеет место минимум среднеквадратичных отклонений для всех образцов, предварительно обожженных при температурах 1180, 1250 и 1350°C. С учетом того, что для окисления магнетитовых гранул при нагреве независимо от механизма процесса установлена величина $E = 46,0$ кДж/моль, находящаяся в

указанном интервале, она и принята как наиболее вероятная для окисления при охлаждении. Для нее рассчитали величины предэкспоненциального множителя, которые сведены в таблицу 2.6. Было установлено, что величина A снижается с повышением температуры обжига и не зависит от времени окислительной термической обработки при заданной температуре.

Зависимость константы скорости от максимальной температуры термической обработки, представленная на рисунке 2.3, близка к линейной и описывается уравнением

$$A = a + b / T_{\max} . \quad (2.6)$$

Коэффициент b рассчитали по тангенсу угла наклона полученной прямой, а по отрезку, отсекаемому ею на оси ординат, определяли величину a .

Подставив зависимость (2.6) в уравнение (2.5), получили:

$$\alpha_i - \alpha_{i-1} = \frac{(-96,56 + 157700)T_{\max}}{\varpi} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{46060}{RT}\right) dT . \quad (2.7)$$

Таблица 2.6 – Кинетические константы* процесса окисления магнетита офлюсованных окатышей в ходе их охлаждения после обжига при разных температурах

Условия обжига		A, мин ⁻¹	σ ²
t _{обж} , °C	τ _{обж} , МИН		
1180	2	12,0	0,097
1180	4	12,0	0,101
1180	6	12,0	0,101
1250	2	4,2	0,028
1250	4	4,2	0,014
1250	6	4,2	0,019
1350	2	1,5	0,083
1350	4	1,5	0,093
1350	6	1,5	0,071

* $E = 46,0$ кДж/моль

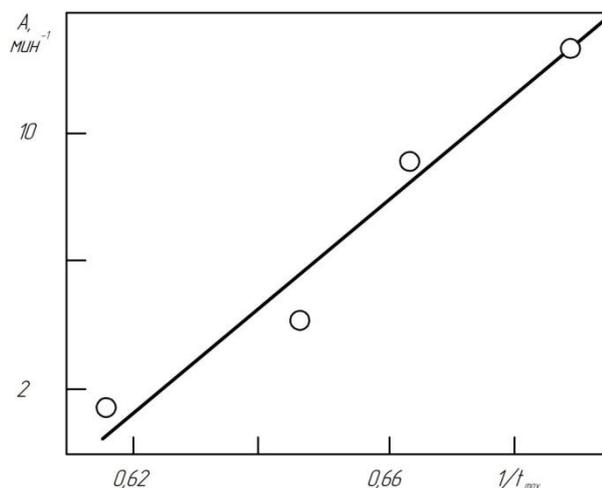


Рисунок 2.3 – Зависимость константы скорости процесса окисления окатышей при их охлаждении от максимальной температуры термообработки

Близость энергии активации к установленной при нагреве для медленной диффузии кислорода в порах продукта реакции указывает на то, что этот же процесс лимитирует окисление при охлаждении. Подтверждают сказанное снижение константы скорости по мере спекания окатышей при более высокой температуре обжига и соответствующие уменьшение объема и увеличение коэффициента извилистости пор.

Удовлетворительное описание кинетических кривых окисления окатышей при охлаждении уравнением плоской, а не сферической диффузии свидетельствует о развитии реакции в сравнительно узком шаровом слое, примыкающем к поверхности окатышей, который можно аппроксимировать плоской пластиной. Справедливость этого утверждения следует из того факта, что степень окисления изменяется до предела, определяемого температурой предварительного обжига, и не меняется при дальнейшей выдержке.

В то же время при окислении окатышей полученных в режиме твердофазного спекания по мере их нагрева степень окисления приближается к 100 %. Кинетические кривые окисления окатышей, обожженных при 1180°C , структура которых приближается к структуре гранул полученных при твердофазном спекании описываются с меньшей точностью уравнением плоской

диффузии, чем для обожженных при 1350°C. Согласно таблице 2.6 для $t_{обж} = 1180^\circ\text{C}$ квадратичное отклонение равно 10 %, а для $t_{обж} = 1350^\circ\text{C}$ – 1 %.

Тем не менее, точность 10 % достаточна для описания процессов окисления окатышей, полученных в промышленных агрегатах и может быть принято единое уравнение (2.7) плоской диффузии для расчета степени окисления окатышей при охлаждении для всего температурного интервала обжига окатышей на конвейерной обжиговой машине.

Выводы

Установлен механизм окисления офлюсованных окатышей из магнетитового концентрата, как в процессе их нагрева, так и при охлаждении. Определены кинетические уравнения, описывающие изменение степени окисления магнетитовых окатышей в зависимости от времени, скорости их нагрева (охлаждения), содержания кислорода в газовой фазе и радиуса окатышей применительно к процессам нагрева и охлаждения в условиях обжига на конвейерной обжиговой машине. Полученные данные можно использовать для оценки степени завершенности процессов окисления по длине обжиговых машин, а также при оптимизации конструктивных и режимных параметров их работы.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКАТЫШЕЙ НА ИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Формирование исходной структуры окатышей определяется свойствами и составом шихты, удельной поверхностью концентрата, количеством влаги и режимом окомкования. Анализ сломов исходных (влажных) окатышей показал, что в окомковании участвуют не только частицы концентрата, но и агрегаты частиц, образующих мелкие гранулы еще до окомкования. Эти гранулы имеют различный размер, химический состав, разное содержание влаги и, что особенно важно, при окомковании формируется неоднородная пористость гранул по форме, размеру и направлению. Необходимо также заметить, что при окомковании формируются крупные поры, размер которых значительно больше самых крупных частиц шихты. Причем крупные поры находятся на периферийных участках гранул и располагаются концентрическими слоями. Это обусловлено условиями окомкования, наличием добавок воды в шихту и другими внешними факторами. Основное количество пор располагается вокруг участков плотно уложенных частиц шахтовых материалов. Эти участки имеют мелкопористую структуру и разделены с другими такими же участками большими по размеру порами, от которых и зависят основные характеристики исходных окатышей (прочность, общая пористость, влажность и т.д.), влияющие на их поведение при дальнейшей термообработке.

Свойства концентратов и шихтовых компонентов перед окомкованием определяются преимущественно удельной поверхностью [120]. Условия окомкования мелкодисперсной шихты улучшаются с увеличением удельной поверхности концентрата. Если принять, что концентрат состоит из сферических зерен диаметром d_3 , то его удельная поверхность можно определить по формуле

$$S_{уд} = 6 / (d_3 \rho), \quad (3.1)$$

где ρ – плотность зерен концентрата, кг/м³.

Принимая условно за степень грануляции относительное изменение среднего диаметра частиц, можно сравнивать по этому показателю физические свойства различных шихт перед окомкованием.

Предварительная грануляция исходных частиц шихты ухудшает свойства исходных окатышей отрицательно влияет на исходную структуру и металлургические свойства обожженного материала, нарушая однородность структуры гранул и изотропность их свойств.

Физическую модель исходного окатыша можно представить в виде структуры, состоящей из сферических гранул, которые в свою очередь образованы зернами концентрата. В таком конгломерате дисперсных частиц следует различать макропоры, образованные отдельными частицами определяющих уровень пористости ε_r системы, и микропоры, располагаемые непосредственно в гранулах. Общую пористость отдельного окатыша можно определить из выражения

$$\varepsilon = 1 - V_M/V_{ок}, \quad (3.2)$$

где V_M – объем материала в окатыше;

$$V_{ок} = 4\pi R^3/3 - \text{объем окатыша.}$$

Количество отдельных частиц в окатыше составляет

$$N_r = (1 - \varepsilon_r) R^3 / \bar{r}_r^3, \quad (3.3)$$

а количество зерен концентрата в одной грануле равно

$$N_3 = (1 - \varepsilon_3) \bar{r}_r^3 / \bar{r}_3^3. \quad (3.4)$$

Здесь R – радиус окатыша, \bar{r}_r и \bar{r}_3 – усредненные радиусы гранулы и частицы.

Тогда объем материала, равный объему всех зерен в гранулах окатыша, определится по уравнению

$$V_M = 4\pi \bar{r}_3^3 N_r N_3 / 3 = 4\pi R^3 (1 - \varepsilon_r)(1 - \varepsilon_3) / 3. \quad (3.5)$$

Тогда можно вычислить общую пористость исходного окатыша

$$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_r)(1 - \varepsilon_3). \quad (3.6)$$

Удельная поверхность пор в окатыше можно установить по уравнению

$$S_{\Pi} = S_3 N_{\Gamma} N_3 / V_{\text{ок}}, \quad (3.7)$$

где $S_3 = 4\pi\bar{r}_3^2$ – поверхность усредненного зерна. Поэтому имеем

$$S_{\Pi} = \frac{4\pi\bar{r}_3^2 (1 - \varepsilon_{\Gamma}) (R^3 / \bar{r}_{\Gamma}^3) (1 - \varepsilon_3) (\bar{r}_{\Gamma}^3 / \bar{r}_3^3)}{4\pi R^3 / 3} \quad (3.8)$$

или

$$S_{\Pi} = 3(1 - \varepsilon_{\Gamma})(1 - \varepsilon_3) / \bar{r}_3 = 3(1 - \varepsilon) / \bar{r}_3. \quad (3.9)$$

Получение оптимальной исходной структуры окатышей требует такого состава шихты, при котором происходит образование гранул оптимальных размеров.

Достигнуть необходимой однородности и плотности в структуре промышленных окатышей можно за счет уменьшения длительности предварительной грануляции при окомковании тонкоизмельченных концентратов или путем смешивания грубых и тонких частиц шихты [121].

Ниже показана возможность определения характеристик поровой структуры окатышей с использованием физических свойств исходной шихты. Для этого была использована идеальная физическая модель, представляющая собой шар радиусом R , состоящий из сферических частиц со средним диаметром \bar{d} . При разработке этой методики было принято допущение, что частицы в исходном состоянии осуществляют точечный контакт между собой, а их поверхность открыта и адекватна поверхности пор. Тогда для исходного окатыша можно записать

$$S_p^o = S_{\text{уд}} M, \quad (3.10)$$

где S_p^o – полная реакционная поверхность, м^2 ;

M – масса окатыша, кг.

С учетом физической модели окатыша количество частиц в нем можно найти из выражения

$$N = \frac{4\pi R^3 (1 - \varepsilon) / 3}{4\pi \bar{r}^3 / 3} = \frac{R^3}{\bar{r}^3} (1 - \varepsilon). \quad (3.11)$$

с учетом, что

$$S_p^o = 4\pi R^2 \left[\frac{R}{\bar{r}} (1 - \varepsilon) \right]. \quad (3.12)$$

Сравнивая выражения (2.10) и (2.12) и представляя $M = 4\pi R^3(1 - \varepsilon)\rho/3$, получим

$$\bar{d} = 6 / (S_{уд}\rho). \quad (3.13)$$

Средний диаметр частиц можно рассчитать и другим способом [122]:

$$\lg \bar{d} = \frac{\sum g_i \lg d_i}{\sum g_i}, \quad (3.14)$$

где количество частиц (g_i) и их диаметр (d_i) принимаются по гранулометрическому и седиментационному анализам. Следует отметить, что рассчитанные по выражениям (3.13) и (3.14) диаметры частиц могут не совпадать по величине, т. к. в выражении (3.13) учитывается удельная поверхность шихты, а в выражении (3.14) – гранулометрический состав, хотя порядок величин совпадает. Диаметр, определенный по формуле (3.13), характеризует в основном содержание самых мелких фракций с развитой поверхностью и дает заниженные результаты. Однако, если выражение (3.13) позволяет определять только среднюю величину частиц концентрата, то с помощью соотношения (3.14) можно рассчитать диаметр любого узкого класса размеров частиц в данном концентрате. Эта возможность отнести средний диаметр к определенному классу частиц позволила в дальнейшем разделить объем пор в зависимости от их диаметра.

Объем всех пор окатыша можно численно приравнять к объему цилиндрического канала, названного эквивалентным, диаметр d_3 и длину l_3 которого можно рассчитать, используя для этого поверхность частиц. Тогда суммарная поверхность всех пор составит

$$S_p^o = 2\pi \sum r_i l_i = 2\pi r_3 l_3. \quad (3.15)$$

Отсюда пористость окатыша можно определить из выражения

$$\varepsilon = \frac{\pi r_3^2 l_3}{4\pi R^3/3}. \quad (3.16)$$

Решая совместно уравнения (3.15) и (3.16) относительно r_3 и l_3 получим

$$r_3 = 8\pi\varepsilon R^3 / (3S_p^0); \quad (3.17)$$

$$l_3 = S_p^0 / (2\pi r_3). \quad (3.18)$$

При сравнении уравнений (2.12) и (2.17) будем иметь

$$\frac{d_3}{d} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)}, \quad (3.19)$$

т. е. соотношение между средним диаметром частиц и эквивалентным диаметром канала пор определяется пористостью образца. Соотношение (3.19) справедливо для любой упаковки полидисперсных частиц – от единичного образца до слоя, с той лишь разницей, что для слоя оно определяется значением порозности.

Используя метод последовательного усреднения частиц по формуле (3.14) и соотношение (3.19), пересчитаем размер частиц на размер пор. Дифференцировать диаметр пор на занимаемый ими объем можно исходя из распределения размера частиц на соответствующую массу по данным гранулометрии. Результаты этих расчетов представлены на рисунке 3.1. Тогда можно установить, что для шихт с удельной поверхностью $200 \text{ м}^2/\text{кг}$ практически 100 % объема пор занимают поры размером более 25 мкм, а для концентрата с меньшей удельной поверхностью диапазон пор, занимающих тот же объем, увеличивается до 125–150 мкм. Тем не менее, следует отметить, что во всех исследованных окатышах объем пор крупнее 100 мкм не превышает 15–17 % от общего их объема.

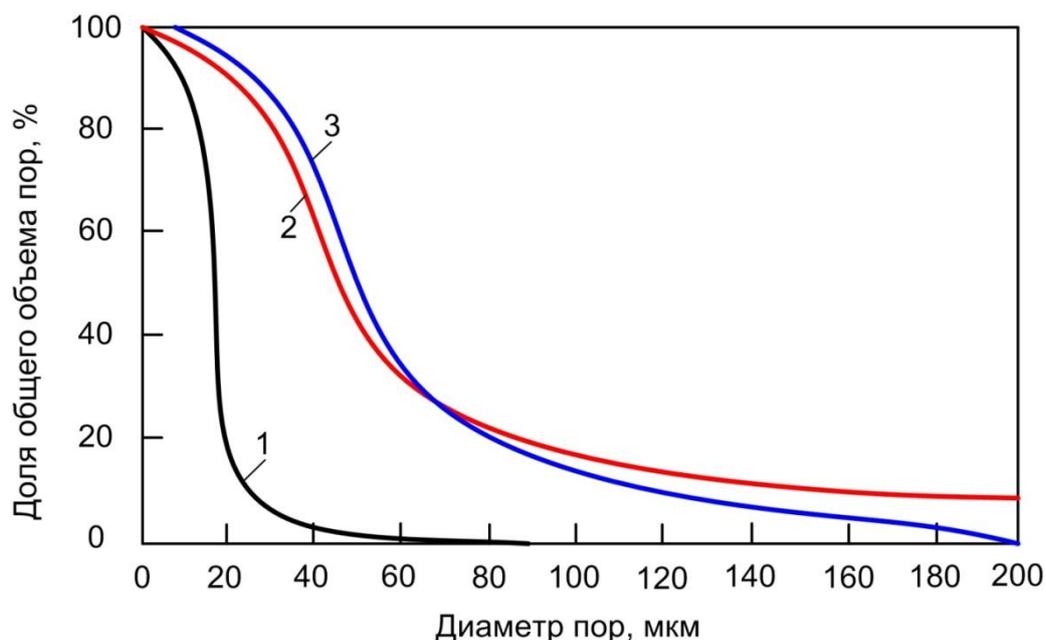


Рисунок 3.1 – Распределение объема пор по диаметрам окатышей:

1 и 2 – Лебединского ГОКа с $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{кг}$;

3 – Качканарского ГОКа с $S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{кг}$

Кроме дифференцирования размера пор на занимаемый объем, можно проанализировать закономерности распределения пор по радиусу окатыша. Для этого были проведены дополнительные эксперименты, в которых последовательно механически снимали сферические слои с окатыша, взвешивали оставшуюся часть и определяли пористость i -го слоя по выражению:

$$\varepsilon_i = 1 - \frac{R_H^3 (1 - \varepsilon_H) - R_K^3 (1 - \varepsilon_K)}{R_H^3 - R_K^3}, \quad (3.20)$$

где R_H , ε_H и R_K , ε_K – начальные (до снятия сферы) и конечные (после снятия сферы) радиусы и пористость окатыша.

Сравнивая значения ε_i , распределенные по радиусу, можно установить распределение пористости дисперсной системы по радиусу окатыша (рисунок 3.2). Наиболее отчетливо эта зависимость, связанная с уменьшением пористости к центру, проявляется для центральных участков окатыша радиусом 2,5–3,0 мм.

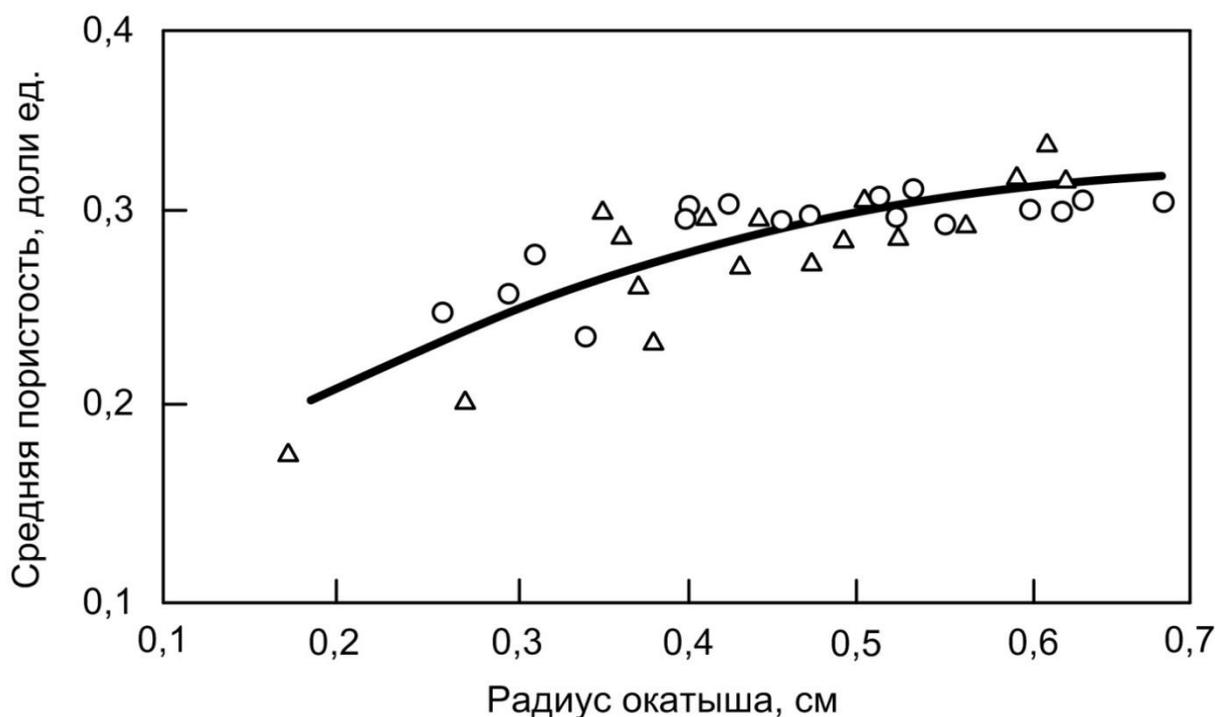


Рисунок 3.2 – Изменение средней пористости по радиусу исходных окатышей: Δ и \circ – из лебединского и качканарского концентратов при $S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{кг}$ соответственно

Оценку извилистости пор в окатыше, которая характеризует отклонение направления поры от прямолинейного (радиального), можно производить по коэффициенту K_u извилистости:

$$K_u = \frac{l_{\Sigma}}{R} = \varepsilon \left[\frac{9}{4} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 + 1 \right]. \quad (3.21)$$

Тогда коэффициент извилистости дисперсной системы обусловлен только ее структурными характеристиками. В исходных окатышах значения K_u изменяются в пределах 3–4.

Полученная зависимость изменения диаметра d_p от общей пористости и для различной удельной поверхности окатышей показала, что эквивалентный диаметр пор возрастает при уменьшении удельной поверхности шихты и более грубом ее гранулометрическом составе. С повышением удельной поверхности концентратов уменьшается размер пор в окатыше, что способствует увеличению контактных поверхностей между частицами. Установлено, что общая пористость определяется не только удельной поверхностью, но и диапазоном фракционного

состава шихты, т. е. отношением максимального диаметра к минимальному. Увеличение этого отношения для концентрата ведет к уменьшению общей пористости. Последнее связано с тем, что при окомковании тонкоизмельченных концентратов с большим диапазоном крупности фракций мелкие зерна заполняют пустоты между крупными и вытесняют последние к периферии образуемого окатыша. Это обуславливает как пониженную пористость окатыша в целом, так и увеличение пористости по его радиусу.

Проверка предложенной методики оценки поровой структуры окомкованных частиц с помощью экспериментально-расчетных исследований для конкретных условий промышленного производства окатышей показала [123], что параметры d_3 и l_Σ связаны обратно пропорциональной зависимостью. Чем более тонким является концентрат, тем меньше d_3 и больше l_Σ .

Структурные характеристики окатышей различных концентратов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Структурные характеристики окатышей

Параметр	Значение параметра для концентрата	
	качканарского	лебединского
$D_{ок} \cdot 10^2$, м	1,34	1,30/1,27
$G \cdot 10^3$, кг	4,66	3,91/3,96
ε , доли ед.	0,31	0,32/0,35
$F \cdot 10^4$, м ²	6519	5077/7920
$\bar{d} \cdot 10^5$, м	3,10	4,76/2,58
$\bar{d} \cdot 10^6$, м	8,12	9,27/5,26
$d_3 \cdot 10^6$, м	9,24	14,86/9,34
$l_\Sigma \cdot 10^{-4}$, м	2,25	1,09/2,70

Примечание. Удельная поверхность качканарского концентрата составила 140 м²/кг, а лебединского 130 м²/кг (числитель) и 200 м²/кг (знаменатель).

С использованием методики расчета характеристик поровой структуры окатышей можно оценить преобладающий размер пор в исходном окатыше. Исходя из идеальной физической модели исходного окатыша, размер пор не превышает максимальных размеров частиц. Однако реальная структура исходных окатышей сложнее и характеризуется неравномерным распределением частиц и

крупных пор по объему. Реальную физическую модель исходного окатыша можно представить в виде структуры, состоящей из сферических гранул, которые в свою очередь образованы зернами шихты произвольной формы.

Крупные поры находятся на периферийных участках окатыша и располагаются по концентрическим поверхностям. В центре окатыша структура мелкопористая, в промежутках – смешанная.

Изменение структуры окатыша при обжиге зависит от степени офлюсования и режима термической обработки. Общая закономерность изменения пористости окатыша при обжиге показана на рисунке 3.3. Из представленных данных можно отметить, что до температуры 1000°C в структуре образованного окатыша изменений пористости практически не происходит, но уменьшается поверхность пор.

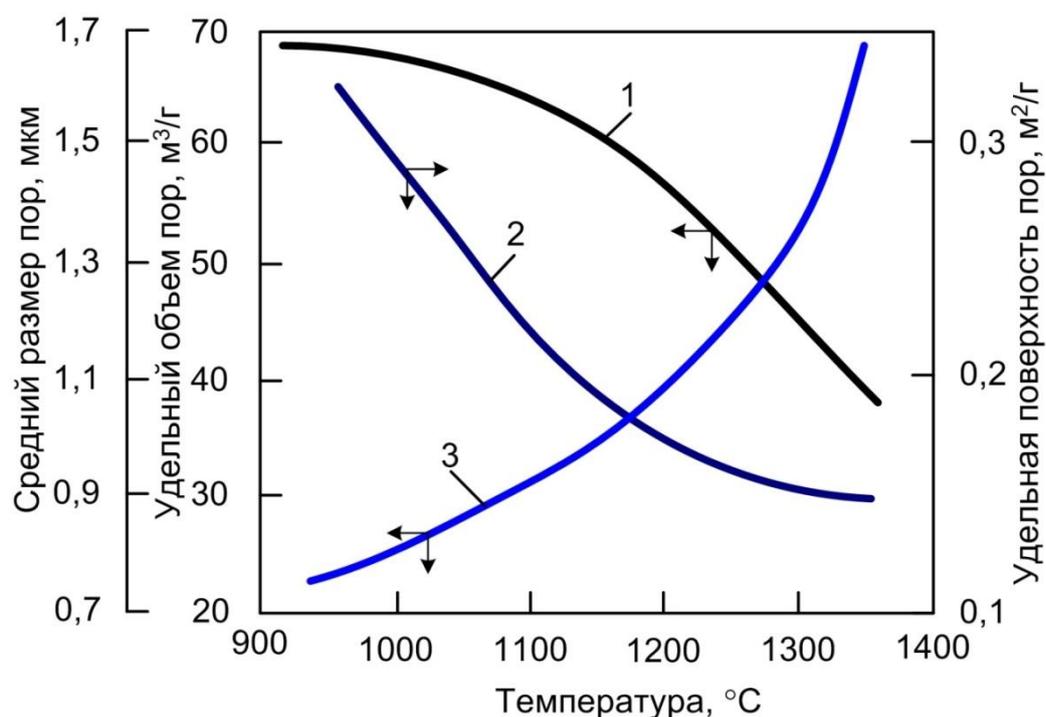


Рисунок 3.3 – Зависимость изменения пористости лебединских неофлюсованных окатышей от температуры: 1 и 2 – для удельных объема и пористости пор; 3 – для среднего размера пор

Повышение скорости нагрева снижает общую пористость, уменьшает долю мелких пор и увеличивает долю крупных (свыше 200 мкм).

С увеличением основности исходных окатышей возрастает доля крупных пор при повышении их общей пористости. Исследования показывают, что в обожженном окатыше основной объем пор составляют поры размером от $5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-7} м.

Определение характеристик поровой структуры окатышей позволяет оценить их роль в диффузионных процессах, происходящих при обжиге окатышей. Установлено [124], что определяющим фактором интенсивности процесса окисления является не общая пористость, а размер пор. Именно больший размер пор у окатышей с меньшей удельной поверхностью концентрата и обусловили их лучшую окисляемость. Указанный вывод относится к периоду окисления, когда этот процесс определяется в основном диффузией кислорода по порам окатыша, т. к. в дальнейшем при образовании пленки гематита на зернах превращение будет зависеть от размера зерен концентрата.

Выводы

Изучены основные факторы, влияющие на протекание физико-химических процессов при обжиге окатышей. Показана возможность определения характеристик поровой структуры окатышей с использованием физических свойств исходной шихты и экспериментально-расчетных исследований. Установлено, что определение характеристик поровой структуры окатышей позволяет оценивать оптимальную продолжительность обжига окатышей и увеличивать производительность установок для их термообработки.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ЗАВЕРШЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

При обжиге окатышей из магнетитовых или титаномагнетитовых (с невысоким содержанием титана, изоморфно входящим в решетку магнетита) концентратов основной химической реакцией является реакция окисления магнетита [125]



Данная реакция обратима, так как гематит, образующийся при окислении магнетита, является неустойчивым и при высоких температурах диссоциирует.

Усредненный химический состав компонентов шихты и полученных окатышей приведен в таблице 4.1.

Концентрат содержит 90,9% титаномагнетита, 0,4 % FeTiO_3 (ильменита), 0,1 % MgAl_2O_4 (шпинели), 5,1% $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (пироксена), 2,8 % $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ (серпентина).

О степени завершенности процессов обжига в опытах судили как по изменению массы образцов, так и по содержанию в них железа ($\text{Fe}_{\text{общ}}$) и монооксида железа (FeO).

По термограммам, полученным в разных точках обжигаемого слоя, разработан алгоритм расчета содержания монооксида железа, степеней окисления магнетита и диссоциации гематита [126]. Эти показатели характеризуют металлургические свойства окатышей, как в исходном состоянии, так и при восстановлении в доменной печи. Таким образом, с помощью математической модели сделана попытка определения оптимальных режимов обжига окатышей на конвейерных машинах.

Таблица 3.1 – Химический состав компонентов шихты и полученных из них окатышей

Материал	Содержание, %								
	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	ПМПП
Концентрат	62,45	27,83	1,12	3,08	2,32	2,49	2,83	0,57	0,97
Известняк	2,16	0,47	53,84	0,84	0,49	0,22	0,02	-	40,45
Бентонит	3,62	1,28	5,15	59,12	2,83	15,27	-	-	4,95
Необожженные окатыши	58,85	25,14	4,51	3,91	2,35	2,43	2,69	0,81	3,98
Обожженные окатыши	58,62	1,16	4,58	3,98	2,38	2,83	2,61	0,56	-

Одним из основных компонентов математической модели развития кинетических процессов окисления оксидов железа являются кинетические уравнения, связывающие степени протекания окислительно-восстановительных реакций со временем и температурой термообработки, а также составом газовой фазы. Высокие скорости процессов при термообработке железорудных окатышей определяют развитие реакций окисления в неизотермических условиях [127].

Неизотермическую реакцию в бесконечно малом интервале времени можно рассматривать как изотермическую, скорость которой описывается выражением [128]

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (4.1)$$

где α – массовая доля прореагировавшего вещества;

τ – время;

A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры;

E – кажущаяся энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура термообработки;

$$f(\alpha) = 1 / F'(\alpha),$$

где F' - производная функции $F(\alpha)$, определяемой механизмом процесса.

Ряд наиболее часто встречающихся функций $F(\alpha)$ и соответствующие им процессы приведены в таблице 4.2.

Для неизотермических условий проинтегрируем уравнение (4.1) при постоянной скорости w нагрева

$$\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{A}{w} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \quad (4.2)$$

где α_{i-1} , α_i и T_{i-1} , T_i - массовые доли прореагировавшего вещества и температуры начала и конца расчетного участка термограммы.

В свою очередь можно записать уравнение

$$T' = a + w\tau, \quad (4.3)$$

где T' - значение температуры, с которого начинается ее линейный подъем;

a – постоянная, определяемая графическим способом из термограммы нагрева.

При решении интеграла в правой части уравнения (4.2) получим зависимость

$$F(\alpha_i) - F(\alpha_{i-1}) = \frac{A}{w} \Phi(X_i), \quad (4.4)$$

где

$$\Phi(X_i) = \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (4.5)$$

Интеграл рассчитывается по методу Симпсона [129] по стандартной программе, так как не выражается в виде элементарных функций.

При логарифмировании уравнения (4.4) получим зависимость

$$\ln[F(\alpha_i) - F(\alpha_{i-1})] = \ln \frac{A}{w} + \ln[\Phi(X_i)], \quad (4.6)$$

которая может быть представлена в виде уравнения прямой

$$y_i = c + x_i, \quad (4.7)$$

где $y_i = \ln[F(\alpha_i) - F(\alpha_{i-1})]$; $x_i = \ln[\Phi(X_i)]$; $c = \ln(A/w)$.

Значения констант A и E уравнений (4.2) – (4.7) вычисляем методом наименьших квадратов [130]. Функциональную зависимость суммы S_j квадратов отклонений принимаем в виде

$$S_j = \sum_{i=1}^N (y_i^{\text{эксн}} - y_i^{\text{расч}})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i^{\text{эксн}} - c - x_i)^2, \quad (4.8)$$

где N – число исследуемых интервалов; $y_i^{\text{эксн}} = \ln[F(\alpha_i^{\text{эксн}}) - F_{i-1}^{\text{эксн}}]$ и

$y_i^{\text{расч}} = \ln \frac{A}{w} + \ln[\Phi(X_i)]$ – степени протекания рассматриваемой реакции,

определяемые по экспериментальным значениям массовой доли прореагировавшего вещества при граничных температурах T_{i-1} и T_i и рассчитываемые при задаваемом с определенным интервалом параметра E .

Значения энергии активации варьировали в пределах 4,19 – 837,40 кДж/моль с шагом 20,94 кДж/моль.

При наилучшем приближении экспериментальных и расчетных величин значение функции должно быть минимальным, а ее производная $\partial S / \partial c$ равняться нулю. В этом случае величины формальных параметров c_j и A_j для каждого из задаваемых значений E определяем соотношениями

$$c_j = \frac{\sum_{i=1}^N y_i^{\text{эксн}} - \sum_{i=1}^N x_i}{N};$$

$$A_j = \exp(c_j w).$$

По формуле (4.8) для каждого из заданных значений в исследуемом интервале энергии активации находим сумму квадратов отклонений. Зависимость среднеквадратичного отклонения от энергии активации носит экстремальный характер. Минимум соответствует значениям параметров A и E , при которых рассчитанные по кинетическим уравнениям величины в наибольшей мере приближены к экспериментальным данным. Построенные в координатах $S_j - E$ расчетные зависимости, имеющие физический смысл для изучаемого процесса, сравниваем и выбираем уравнение, которое отвечает опытным зависимостям степени превращения исследуемой реакции от температуры.

Изложенный выше метод расчета кинетических параметров определяется уравнением, выведенным по выбранной физической модели. Однако сделанные допущения не всегда корректны, а полученные значения параметров требуют соответствующего уточнения. Ниже изложен независимый метод расчета энергии активации, который не связан с конкретным видом кинетического уравнения.

Определить значение энергии активации независимо от вида функции $F(\alpha)$ можно при использовании дифференциальных термогравиметрических кривых обжига окатышей, соответствующих различным скоростям нагрева.

В основу методики положено обобщенное дифференциальное кинетическое уравнение (4.1) в логарифмическом виде для ряда постоянных значений массовой доли прореагировавшего вещества в гранулах. Для описания зависимости скорости реакции от обратной температуры при постоянном значении массовой доли прореагировавшего вещества и, соответственно, функции $F(\alpha)$, по методу наименьших квадратов находим величину энергии активации независимо от вида уравнения, описывающего процесс. Сходимость значений энергии активации, рассчитанных и определенных по изложенной выше методике, может служить дополнительным подтверждением правильности выбора ее значений.

Разработанные методы расчета кинетических параметров были использованы для математической обработки экспериментальных данных, полученных при исследовании окисления магнетитовых концентратов и диссоциации гематита при обжиге качканарских окатышей.

Уравнения, соответствующие основным окислительно-восстановительным реакциям при термообработке окатышей в неизотермических условиях, приведены в таблице 4.3 (индексы “н”, “о” и “д” соответствуют процессам нагрева, охлаждения и диссоциации).

По этим уравнениям рассчитаны степень протекания определенных процессов независимо от исходной доли основных минеральных фаз рудной части окатыша к началу превращения, однако многие металлургические свойства

Таблица 4.3 – Кинетические уравнения окислительно-восстановительных реакций при обжиге качканарских офлюсованных окатышей

Название процесса	V _{O₂} , %	w, °C/мин	t, °C	Вид уравнения
Окисление магнетита при нагреве	21,0	50 - 120	500 – 1200	$[1 - (1 - \alpha_i^H)^{1/3}]^2 - [1 - (1 - \alpha_{i-1}^H)^{1/3}]^2 =$ $= \frac{61.2 \cdot V_{O_2}^{0.456}}{w \cdot r^2} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{46060}{RT}\right)$
	10,0	50 - 120	500 – 1170	
	5,0	50 - 120	500 – 1130	
	2,5	50 - 120	500 – 1050	
Окисление магнетита при охлаждении	1,0	50 - 100	1200 – 500	$\alpha_i^o - \alpha_{i-1}^o = \frac{(96.56 + 157700)T_{\max}}{w} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{46060}{RT}\right) dT$
Диссоциация гематита	10,0	3 - 10	1170 – 1400	$[-\ln(1 - \alpha_i^\delta)]^{2/3} - [-\ln(1 - \alpha_{i-1}^\delta)]^{2/3} =$ $= \frac{(3.5 \cdot 10^5 + 0.73 \cdot 10^5)}{w} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{213540}{RT}\right) dT$
	5,0	3 - 10	1130 – 1400	
	3,0	3 - 10	1160 – 1400	
	1,0	3 - 10	1050 - 1400	

(Примечание: r – радиус окатыша, мм; T_{max} – максимальная температура термообработки, К; V_{O_2} – объемная доля кислорода в газовой фазе, %)

окатышей зависят от абсолютного содержания магнетита и, соответственно, содержания монооксида железа. Дело в том, что магнетит не разбухает при восстановлении в случае, когда его объемная доля в окатыше больше 50% (содержание оксида железа FeO больше 15% (по массе), резко снижаются напряжения на границе гематитовой и магнетитовой зон, сокращая количество мелочи в шихте доменной печи [131]. С другой стороны, пропорционально массовой доле ионов двухвалентного железа снижается температура плавления шлаков в системе CaO – MgO – SiO₂ – Al₂O₃ – FeO – Fe₂O₃ [132], появляются дополнительные микроучастки, являющиеся источниками жидкой фазы.

Образовавшийся минеральный расплав пропитывает структуру окатыша, способствует спеканию его структуры и повышению сопротивления истирающим нагрузкам в процессе использования. Следовательно, помимо определения степеней завершенности физико-химических процессов необходимо рассчитывать содержание монооксида железа как в конце термообработки, так и на промежуточных стадиях. При расчетах массовую долю прореагировавшего вещества выражаем через массы твердых исходных веществ. В уравнении окисления магнетита при нагреве его количество заменяем массой связанного с ним монооксида железа по выражению:

$$\alpha_i^H = \frac{M_{(FeO)_o} - M_{(FeO)_i}}{M_{(FeO)_o}}, \quad (4.10)$$

где α_i^H – степень окисления титаномагнетита при нагреве окатышей в момент времени τ_i ;

$M_{(FeO)_o}$ и $M_{(FeO)_i}$ – масса монооксида железа в исходных сухих окатышах и в момент времени τ_i .

Если выразить величины $M_{(FeO)_o}$ и $M_{(FeO)_i}$ через массу окатышей и содержание монооксида железа в них, рассчитать изменение массы окатышей с учетом потерь при декарбонизации и дегидратации минералов всех компонентов

шихты, а также прибыль массы за счет окисления, то можно записать следующую зависимость:

$$(FeO)_i^H = \frac{1 - \alpha^H}{A / (FeO)_o - 0,111(1 - \alpha^H)}, \quad (4.11)$$

где $(FeO)_i^H$ - содержание монооксида железа в ходе нагрева окатышей в температурном интервале окисления в момент времени τ_i ;

$(FeO)_o$ - содержание монооксида железа в исходных сухих окатышах;

$$A = [1 + 0,111(FeO)_o - \sum_{i=1}^n ПМПП]; \sum_{i=1}^n ПМПП \quad - \text{сумма потерь массы}$$

компонентов шихты при прокаливании; n - число компонентов шихты.

Формулы для расчета содержания монооксида железа при разной последовательности протекания физико-химических процессов в ходе термообработки выведены аналогичным способом. Так, зависимость содержания монооксида железа в случае окисления магнетита при нагреве (режим 1) имеет вид

$$(FeO)_i = \frac{1 - \alpha^H}{A / (FeO)_o - 0,111(1 - \alpha^H)}. \quad (4.12)$$

При окислении магнетита при охлаждении или повторном нагреве (режим 2) после обработки по режиму 1 содержание монооксида железа определяется по следующему уравнению:

$$(FeO)_i = \frac{(1 - \alpha^o)(1 - \alpha^H)}{A / (FeO)_o - 0,111(1 - \alpha^o)(1 - \alpha^H)}. \quad (4.13)$$

Режим 3 термообработки включает в себя окисление магнетита при нагреве (режим 1) и диссоциацию гематита. Расчетная формула содержания монооксида железа имеет вид

$$(FeO)_i = \frac{1 - \alpha^H(1 - \alpha^o)}{A / (FeO)_o - 0,111\alpha^H(1 - \alpha^o)}. \quad (4.14)$$

Для режима 4 термообработки, включающего в себя обработку окатышей по режиму 3 и окисление магнетита при охлаждении, справедлива зависимость

$$(FeO)_i = \frac{[1 - \alpha^H (1 - \alpha^{\partial})](1 - \alpha^o)}{A / (FeO)_o - 0,111[1 - \alpha^H (1 - \alpha^{\partial})](1 - \alpha^o)}. \quad (4.15)$$

Содержание монооксида железа при термообработке окатышей по режиму 5 (режим 4 и последующая вторичная диссоциация гематита) определяется так:

$$(FeO)_i = \frac{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^o) + \alpha^o]}{A / (FeO)_o - 0,111\{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^o) + \alpha^o]\}}. \quad (4.16)$$

Здесь индексы “ ∂^1 ” и “ ∂^2 ” соответствуют прочесам первичной и вторичной диссоциации.

Режим 6 термообработки окатышей включает в себя обработку по режиму 5 и вторичное окисление при охлаждении. Содержание монооксида железа при этом определяется следующим образом:

$$(FeO)_i = \frac{\{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^o) + \alpha^{o^1}]\}(1 - \alpha^{o^2})}{A / (FeO)_o - 0,111\{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^{o^1}) + \alpha^{o^1}]\}(1 - \alpha^{o^1})}. \quad (4.17)$$

Здесь индексы “ θ^1 ” и “ θ^2 ” соответствуют процессам первичного и вторичного охлаждения.

В качестве исходной массы магнетита или гематита для каждой стадии принимается ее значение M_i по окончании предыдущей стадии (окисления или диссоциации).

Чтобы воспользоваться уравнениями для определения содержания монооксида железа, степеней окисления магнетита и диссоциации гематита при расчете процессов на промышленной обжиговой машине необходимы сведения о скорости нагрева окатышей в различных точках обжигаемого слоя. Для этого на основе экспериментальных термограмм для верха слоя окатышей и границы «слой-постель» рассчитаем изменения температур на расстоянии 240 и 120 мм от поверхности засыпи по методу кажущейся теплоемкости [133]. Существенных различий термограмм при окислительном и слабоокислительном режимах работы горна не наблюдалось, поэтому для расчета использовались одни и те же графики. Для максимальной температуры обжига (1360°C) они приведены на рисунке 4.1.

Для удобства зависимости $t = f(\tau)$ графически разбиваем на участки с постоянной скоростью нагрева. По значениям температуры t_i и соответствующим им значениям времени τ_i , определенным по термограмме заданного слоя на участке с постоянной скоростью нагрева, проводится расчет скорости нагрева окатышей.

Для нахождения объемной доли кислорода в условиях работы машины ОК – 228 учтено, что изменение содержания кислорода в газовой фазе строго увязано с динамикой роста температуры в верхнем слое окатышей и объясняется закономерностями сжигания газообразного топлива. Поскольку термограммы аппроксимированы последовательностью участков с линейным ростом и падением температуры во времени, то изменение объемной доли V_{O_2} кислорода может быть представлено рядом зависимостей вида

$$V_{O_2} = a' + b\tau, \quad (4.18)$$

где a' и b – постоянные, определяемые по термограммам.

Для зон подогрева и обжига 1 величина V_{O_2} снижается, а для зон рекуперации растет со временем по линейному закону (рисунок 4.2, 4.3).

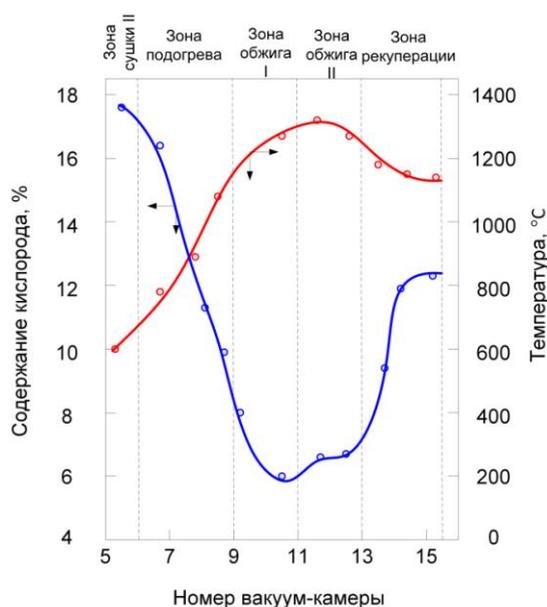


Рисунок 4.2 – Изменения содержания кислорода в газовой фазе на колосниках (1) и температуры поверхности слоя (2) по длине обжиговой машины ОК – 228 при окислительном обжиге

При изотермической выдержке верхнего слоя в зоне обжига 2 содержание кислорода мало меняется и его можно принять постоянным: для слабоокислительного режима принимаем $V_{O_2}^{\min} = 3,5\%$ (по объему), для окислительного $V_{O_2}^{\min} = 6,5\%$. Интервал времени $\Delta\tau$, при котором содержание кислорода сохраняется на минимальном уровне, определяется соотношением

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1,$$

где τ_1 и τ_2 – граничные значения интервала времени, зависящие от величины $V_{O_2}^{\min}$.

В зоне охлаждения 1 содержание кислорода не меняется, оно определяется составом вдуваемого в слой хладагента (рисунок 4.3).

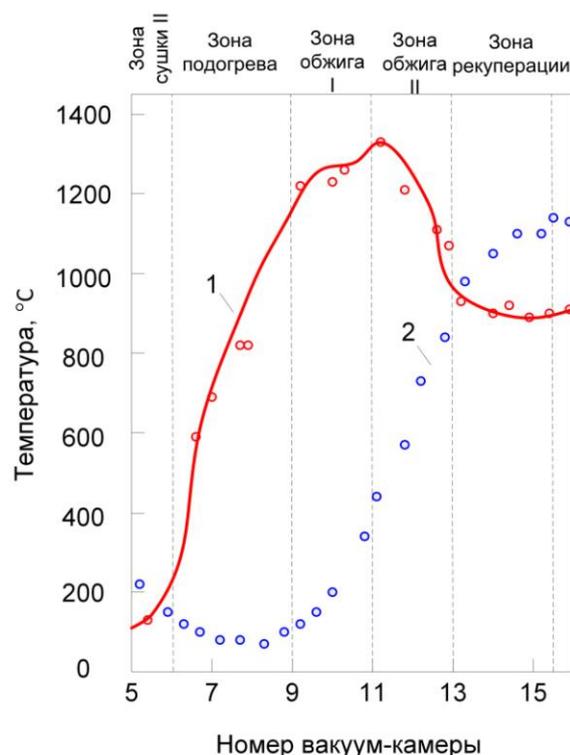


Рисунок 4.3 – Распределение температур в слое окатышей на верхнем горизонте (1) и на границе слой-постель (2) по длине обжиговой машины ОК – 228 при слабоокислительном обжиге

Интервал времени, в течение которого сохраняется постоянным значение минимального содержания кислорода в зоне обжига 2, линейно связан с величиной $V_{O_2}^{\min}$. Количественные зависимости объемной доли кислорода при

заданном времени термообработки окатышей на машинах ОК - 228 приведены ниже (таблица 4.4).

Совокупность приведенных данных является достаточной для расчета степеней окисления магнетита, диссоциации гематита и содержания монооксида железа в любой точке обжигаемого слоя на машине ОК – 228.

Алгоритм расчета включает следующие операции:

- ввод температуры t_i и соответствующего времени τ_i (согласно рисунку 4.1) для участков с постоянной скоростью нагрева;

- расчет объемной доли кислорода V_{O_2} при каждом значении температуры;

- определение для заданных значений t_i и V_{O_2} температуры начала диссоциации (полученные дериватографическим методом при малых скоростях нагрева значения температуры $t_{нач}^{\circ}$ начала диссоциации гематита обрабатываем по методу наименьших квадратов), результаты представляем в виде многочлена второй степени

$$t_{нач}^{\circ} = 1320,6 + 18,47V_{O_2}^{\min} - 0,5374(V_{O_2}^{\min})^2;$$

- сравнение текущего значения температуры t_i с температурой начала диссоциации и расчет степени окисления магнетита при $t_i < t_{нач}^{\circ}$ по уравнению 1 табл. 3, при $w > 0$ и уравнению 2 при $w < 0$. В случае $t_i > t_{нач}^{\circ}$ по уравнению 3 определяется степень диссоциации гематита;

- расчет массовой доли монооксида железа по вычисленным значениям α^H , α° , α^{δ} в соответствии с последовательностью процессов при $t \leq t_i$.

Таким образом, разработанная модель позволяет рассчитать степени окисления магнетита и диссоциации гематита, массовую долю монооксида железа в любой точке обжигаемого слоя и в готовых окатышах в момент времени, соответствующий окончанию термообработки на обжиговых машинах ОК – 228.

Таблица 4.4 – Уравнения для расчета объемной доли кислорода в зависимости от интервала времени термообработки окатышей

Интервал времени, мин	Вид уравнения
$\tau < \tau_1$	$V_{O_2} = (44,2 - 2,333V_{O_2}^{\min}) + (-2,235 + 0,19V_{O_2}^{\min})$
$\tau_1 < \tau < \tau_2$	$V_{O_2} = V_{O_2}^{\min}$
$\tau_2 < \tau < \tau_3$	$V_{O_2} = (-23,8 - 1,9V_{O_2}^{\min}) + (1,27 + 0,03V_{O_2}^{\min})$
$\tau > \tau_3$	$V_{O_2} = 15$

Примечание: $\tau_1 = 17 + 0,83V_{O_2}^{\min}$; $\tau_2 = 20 + 1,4V_{O_2}^{\min}$; τ_3 – время вхождения окатышей в зону охлаждения I.

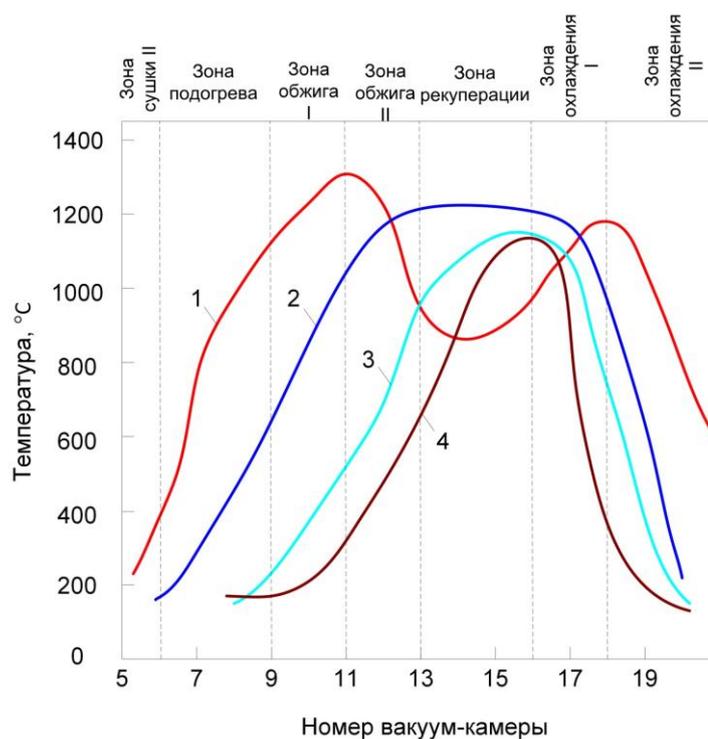


Рисунок 4.5 – Термограмма слоевого обжига офлюсованных окатышей на поверхности (1), на высоте 120 мм (2), 240 мм (3), 360 мм (4) от поверхности засыпи

С целью обоснования степени надежности применения математической модели для разработки оптимальных режимов термообработки окатышей эта модель была использована при отработке технологии обжига окатышей в

регулируемой атмосфере. Технология обжига позволяет изменять содержание кислорода в горячем дутье, подаваемом на горелочные устройства для сжигания газа и, соответственно, в зонах горна. Отходящие дымовые газы с пониженным содержанием кислорода из зоны рекуперации (вместо зоны сушки 1) подаются в качестве горячего дутья на горелки, а сухой горячий воздух из зоны охлаждения 2 (вместо горелок, как при существующем ранее окислительном обжиге) подается в качестве теплоносителя в зону сушки 1. Регулирование содержания кислорода в горячем дутье осуществляется соответствующим разбавлением его атмосферным воздухом [134]. Возможность изменения содержания кислорода в горне позволяет регулировать степень окисления окатышей и их качество в процессе термообработки.

Плавный нагрев с температурами в зонах подогрева приблизительно 800°C и обжига 1 $1200 - 1250^{\circ}\text{C}$ с последующей высокотемпературной обработкой в зонах обжига 2 и рекуперации при температурах $1300 - 1350^{\circ}\text{C}$ обеспечивают высокое качество окатышей при содержании в них монооксида железа около 5,0% и содержании кислорода в горячем дутье 16,5-17,0 % (по объему). При высокой производительности конвейерных машин (175 - 180 т/ч обожженного продукта, т.е. на 12 – 15 % выше проектной производительности) прочность окатышей в барабане по ГОСТ 15137-77 составляли 90,0 – 95,5 %, а истираемость 5,0 – 6,0 %. При одинаковой холодной прочности окатыши, полученные таким способом, имеют более высокую прочность при восстановлении (по ГОСТ 19575-84). Истираемость при восстановлении таких окатышей составляет 40,0 – 45,0 %, в то время как истираемость окатышей, полученных в режиме окислительного обжига составляет 57,5 %.

Выводы

Создана математическая модель кинетики окислительно-восстановительных реакций в слое железорудных окатышей. Разработан алгоритм расчета степени

окисления магнетита и диссоциации гематита, содержания монооксида железа в окатышах, находящихся в любой точке обжигаемого слоя. Установлена достаточно высокая сходимость теоретических и экспериментальных данных, погрешность расчета которых не превышает 10 – 15 %. Модель реализована при отработке оптимальных режимов обжига окатышей в регулируемой атмосфере.

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

5.1 Исследование влияния карбонатных материалов на свойства сырых и высушенных окатышей

При изучении возможностей использования карбонатных материалов для процесса офлюсования железорудных окатышей был проведен анализ существующих источников флюсующих добавок на Лебединском ГОКе. Анализ объемов образования кальцийсодержащих компонентов и их свойств позволил выбрать следующие перспективные для офлюсования добавки: известь строительная по ГОСТ 9179-2018; карбонатно-известковая мука по ТУ 5743-004-18856977-2014; известь гидратная гашеная по ГОСТ 9179-77; мел фракции М-5 по ТУ 5743-001-22242270-2002, известняк текущего производства.

В процессе исследований состав шихты определялся из условий постоянства его основности $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 0,23$, содержания бентонита 0,5% и боксита 0,7%. Количество кальцийсодержащих добавок в железорудной шихте принимали 30, 60, 90 % от необходимого количества флюса. Получение опытных партий окатышей в соответствии с программой исследований производили на чашевом грануляторе диаметром 1 м. Сырые окатыши подвергали сушке при температуре 300°C в течение 12 минут в электрической печи. Химический состав флюсующих добавок представлен в таблице 5.1. Усредненные показатели физико-механических свойств полученных окатышей представлены в таблице 5.2.

Использование карбонатных материалов в качестве флюсующих добавок при производстве окатышей играют существенную роль, изменяя, в первую очередь, их активность под которой понимаем долю свободной CaO от общего ее содержания в исходной шихте.

Таблица 5.1 – Химический состав флюсующих добавок, %

№ п/п	Наименование	Химический состав, %								
		Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO+MgO	S	П.М.П.П.	CaO/CaCO ₃ , %
1	Известь строительная 2 сорта (комовая)	-	0,7	0,55	90,2	0,3	90,5	0,0180	7,83	93,20
2	Кальце-известковая мука «КИМ»	-	0,8	0,42	57,3	0,16	57,46	0,0160	40,73	44,29
3	Известь гидратная гашеная	-	0,9	0,46	56,41	0,14	56,3	0,0220	41,25	42,41
4	Пыль известково-известняковая	-	2,2	0,83	66	2,35	68,35	0,1660	28,60	67,11
5	Известь строительная	-	1,6	0,9	90,9	3	93,9	0,0340	2,87	97,60
6	Мел М-5	-	0,46	0,3	55,67	0,12	55,79	0,0110	43,21	39,12
7	Мел РС (пыль)	0,21	0,62	0,14	54,98	0,13	55,11	-	43,27	38,29
8	Известняк	0,7	4,29	2,36	50,72	0,79	51,42	-	40,76	37,69

При замещении известняка в шихте окатышей мелом активность флюсующих добавок последовательно возрастает, что связано в основном с его пористой структурой. Замена известняка негашеной известью практически не оказывает влияния на активность флюса. Введение в состав окатышей последовательно гидратной влаги, КИМ, меловой пыли и известковой пыли сопровождается возрастанием скорости снижения активности флюса. При этом добавки негашеной и гидратной извести из них наиболее близки к активности известняка.

Экспериментальные данные об изменении влажности сырых окатышей, измеренной сразу после окомкования, позволили оценить влагоемкость получаемой шихты. Наибольшей влагоемкостью обладают окатыши, полученные с добавками известковой пыли. При этом максимальная влажность шихты снижается с 10,5 % при использовании известняка до 10,15 % при полном переходе или на 3,33 %.

Аналогичный характер изменения влажности сырых гранул соответствует использованию добавок КИМ и гидратной извести. Однако их максимально возможная влажность окатышей снижается соответственно до 10-10,2 % или на 2,0 % и 9,8-9,3 % или на 4,08 %.

При замещении известняка мелом, негашеной известью и меловой пылью максимальная влажность окатышей постепенно увеличивается в интервале соответственно 10,0-10,5; 9,9-10,4; 8,9-9,7 % или на 5,0%, 10,0%, 8,98%.

При замещении известняка кальцийсодержащими добавками, даже на 30 %, отмечено снижение показателя пластичности сырых окатышей (рисунок 5.1). Наиболее близкий показатель пластичности, относительно базового опыта, достигнут при применении КИМ, пыли ЦОИ ОЭМК и мела. Прочность сырых окатышей при замещении известняка мелом сопоставима с базовыми показателями (рисунок 5.2). Применение остальных добавок, частично замещающих известняк, влияют на снижение прочности сырых окатышей. На рисунке 5.3 представлена зависимость прочности сухих исследуемых окатышей от вида флюса. Наиболее низкий показатель прочности сухих окатышей отмечен при добавлении в состав шихты извести, особенно негашеной. Применение мела позволяет сохранить прочность сухих окатышей на базовом уровне, даже при замещении известняка на 90 %.

В целом, из полученных данных следует, что замена традиционного известняка выбранными кальцийсодержащими добавками влечет за собой некоторое снижение прочностных свойств сырых окатышей. Таким образом, замена известняка мелом и продуктами его обжига не позволяют снизить расход бентонита в составе шихты.

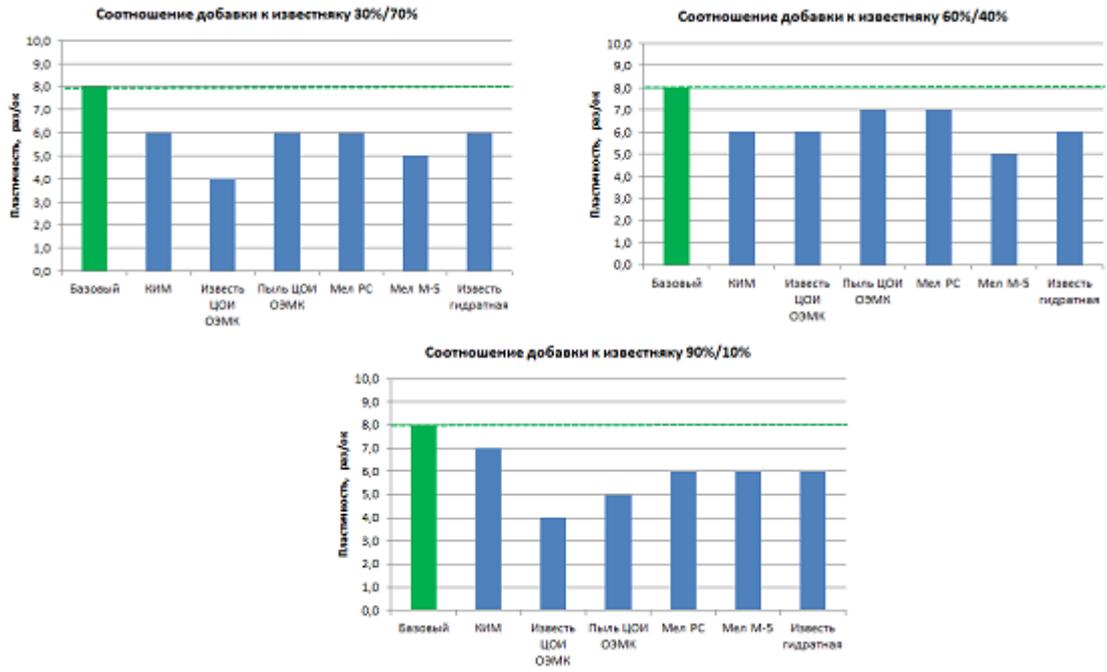


Рисунок 5.1 – Пластичность сырых окатышей

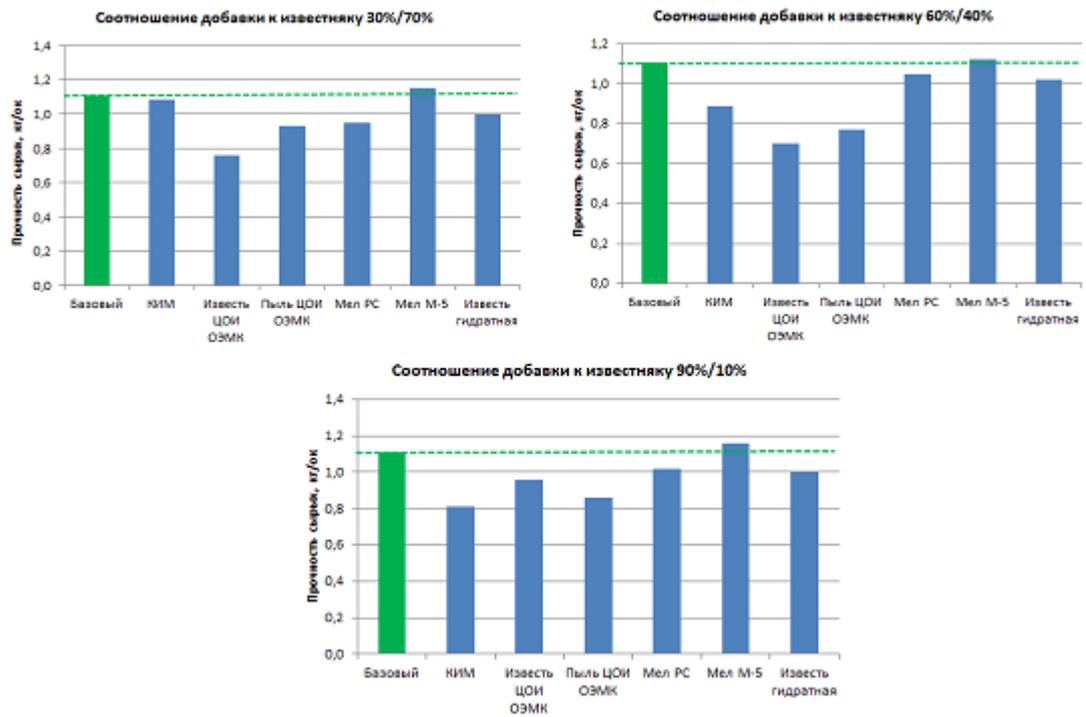


Рисунок 5.2 – Прочность сырых окатышей

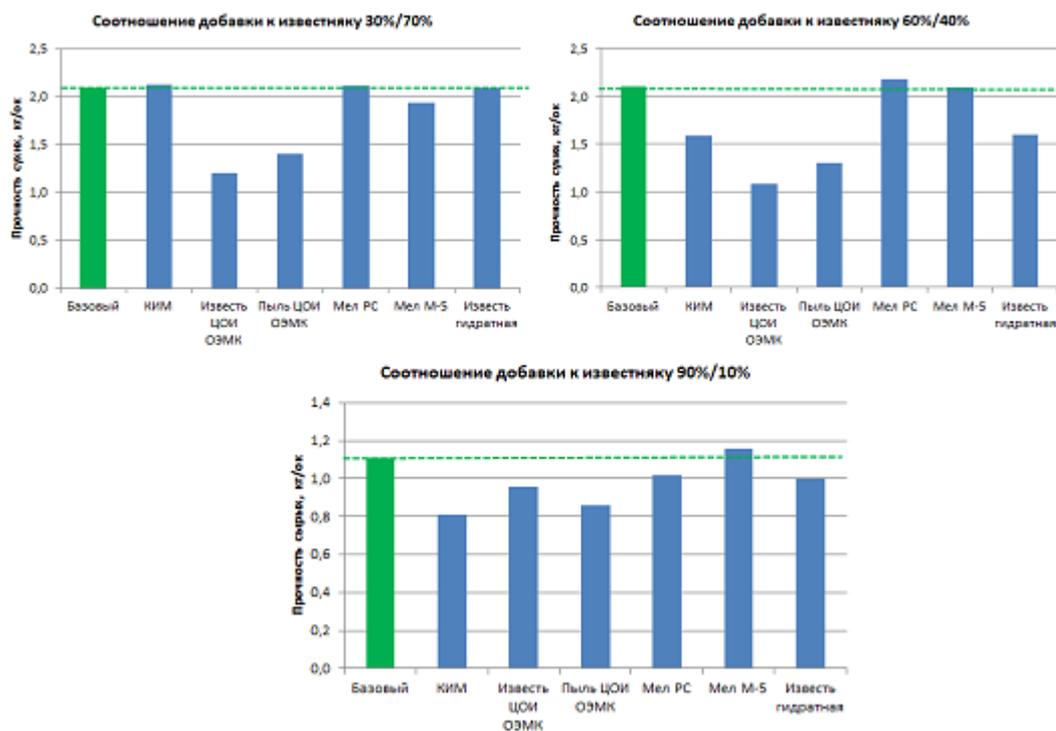


Рисунок 5.3 – Прочность сухих окатышей

В испытаниях по полному замещению известняка в процессе обжига опробованы следующие флюсующие добавки:

- карбонатно-известковая мука (КИМ);
- мел;
- пыль ЦОИ АО «ОЭМК»;
- известь ЦОИ ОЭМК;
- известь 2 сорт АО «Эльдако».

Дополнительно, при испытаниях мела и извести 2 сорта, опробовано добавление в состав шихты полимера Alcotac CS.

Таблица 5.2 – Условия и результаты тестирования железорудных окатышей

№ опыта	Вид флюса	Состав исходной шихты, %					Свойства окатышей					
		Соотношение в шихте флюса с известняком	Бентонит	Боксит	Известняк	Флюс	Влажность, %	Прочность на разрыв, раз./ок.	Прочность сырых окатышей, кг/ок.	Прочность сухих окатышей, кг/ок.	Средний диаметр, мм	Выход кл. 8-16 мм, %
1	Базовый	-	0,5	0,7	0,76	-	10,2	9,0	1,0	3,0	11,7	90,8
2	КИМ	30/70	0,5	0,7	0,53	0,2	9,9	6,0	1,1	2,1	11,5	72,8
3		60/40	0,5	0,7	0,3	0,4	10,0	6,0	0,9	1,6	13,7	72,3
4		90/10	0,5	0,7	0,08	0,59	10,0	7,0	0,8	1,8	13,4	67,8
5	Базовый	-	0,5	0,7	0,76	-	9,9	8,0	1,1	1,6	11,5	89,3
6	Известь строительная (ЦОИ ОЭМК)	30/70	0,5	0,7	0,53	0,13	10,1	4,0	0,8	1,2	15,4	48,2
7		60/40	0,5	0,7	0,3	0,25	10,2	9,0	0,7	1,1	15,2	48,9
8		90/10	0,5	0,7	0,08	0,38	9,8	4,0	1,0	1,1	14,1	62,4
9	Базовый	-	0,5	0,7	0,76	-	10,0	8,0	1,1	2,3	12,3	90,0
10	Мел М-5	30/70	0,5	0,7	0,53	0,17	10,2	6,0	0,9	1,4	14,0	69,8
11		60/40	0,5	0,7	0,3	0,35	10,3	7,0	0,8	1,3	14,0	66,9
12		90/10	0,5	0,7	0,08	0,52	10,2	5,0	0,9	1,2	13,6	71,4
13	Базовый	0	0,5	0,7	0,76	-	10,3	7,0	1,2	2,2	12,3	90,0
14	Пыль известково-известняковая (ЦОИ ОЭМК)	30/70	0,5	0,7	0,53	0,21	10,2	6,0	1,0	2,1	13,6	77,7
15		60/40	0,5	0,7	0,3	0,41	10,2	7,0	1,1	2,2	13,6	76,7
16		90/10	0,5	0,7	0,08	0,62	10,3	6,0	1,0	2,2	13,7	73,5
17	Базовый	-	0,5	0,7	0,76	-	8,9	7,0	1,3	2,2	12,2	90,6
18	Мел РС (пыль)	30/70	0,5	0,7	0,53	0,2	8,8	5,0	1,2	1,9	12,2	77,3
19		60/40	0,5	0,7	0,3	0,41	9,4	5,0	1,1	2,1	12,2	77,1
20		90/10	0,5	0,7	0,08	0,61	9,6	6,0	1,2	2,1	12,4	76,9
21	Базовый	-	0,5	0,7	0,76	-	9,6	8,0	1,3	2,2	13,0	98,5
22	Известь гидратная гашеная	30/70	0,5	0,7	0,53	0,2	9,6	6,0	1,0	2,1	12,2	87,2
23		60/40	0,5	0,7	0,3	0,4	9,4	6,0	1,0	1,6	12,5	84,4
24		90/10	0,5	0,7	0,08	0,6	9,3	6,0	1,0	1,7	12,3	81,3

Все опробованные флюсующие добавки, замещающие традиционный известняк, приводя к снижению показателя пластичности сырых окатышей (рисунок 5.4). При применении пыли ЦОИ «ОЭМК» и активной извести ЦОИ «ОЭМК», пластичность сырых окатышей снижается в два раза. Использование полимера Alcotac CS позволило повысить показатель пластичности сырых окатышей, в сочетании с мелом достигнута пластичность сопоставимая с базовым показателем.

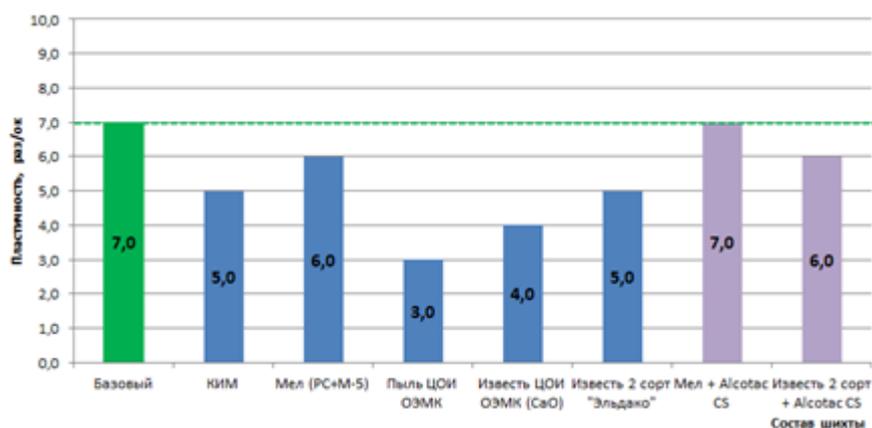


Рисунок 5.4 – Влияние флюсующих добавок на показатель пластичности сырых окатышей

Прочность сырых окатышей при замещении известняка выбранными флюсующими добавками незначительно, но ниже базового показателя (рис. 5.5). Достаточной прочностью обладают сырые окатыши с применением мела и с применением полимера. Самый низкий показатель прочности сырых окатышей зафиксирован с применением пыли ЦОИ «ОЭМК».

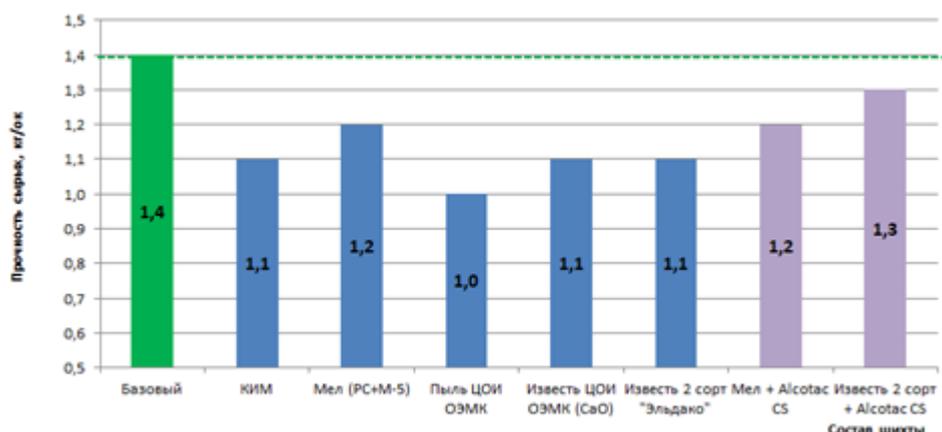


Рисунок 5.5 – Влияние флюсующих добавок на прочность сырых окатышей

На рисунке 5.6 показано влияние вида флюсующих добавок на прочность сухих окатышей. Применение в качестве флюсующего извести и пыли ЦОИ «ОЭМК» значительно снижают прочность сухих окатышей, необходимой для сохранения целостности окатышей нижнего слоя при термообработке в обжиговой машине. Прочность сухих окатышей, в среднем ниже на 37 % относительно базового опыта. Относительно высокий показатель прочности сухих окатышей, достигнут при применении мела и при добавлении в состав шихты полимера Alcotac CS.

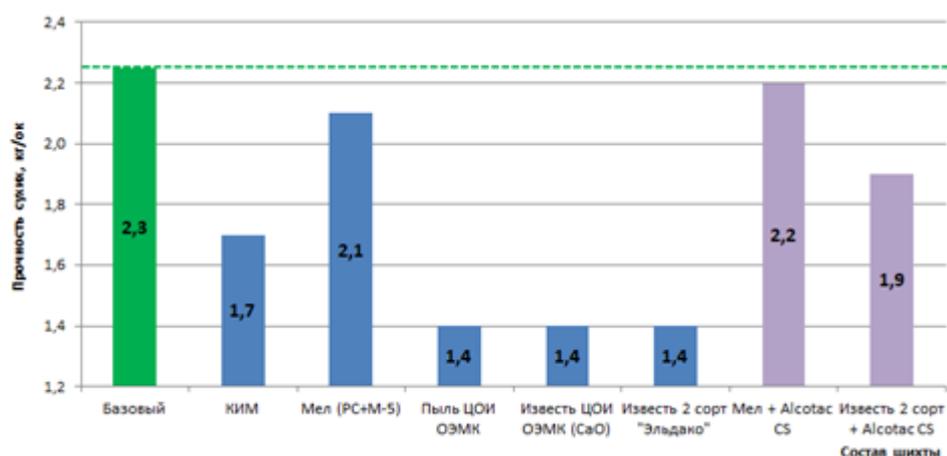


Рисунок 5.6 – Влияние флюсующих добавок на прочность сырых окатышей

Использование извести и пыли ЦОИ «ОЭМК» оказывает негативное влияние на процесс окомкования. При контакте извести с концентратом в процессе окомкования влажность шихты выталкивается на поверхность образовавшихся гранул, что приводит к укрупнению гранул, тем самым снижается процент выхода окатышей годного класса. Применение полимера в составе шихты, при базовом удельном расходе бентонита, приводит к обратному эффекту, среднемассовый диаметр окатышей снижается, что позволяет урегулировать процесс окомкования (рисунок 5.7).

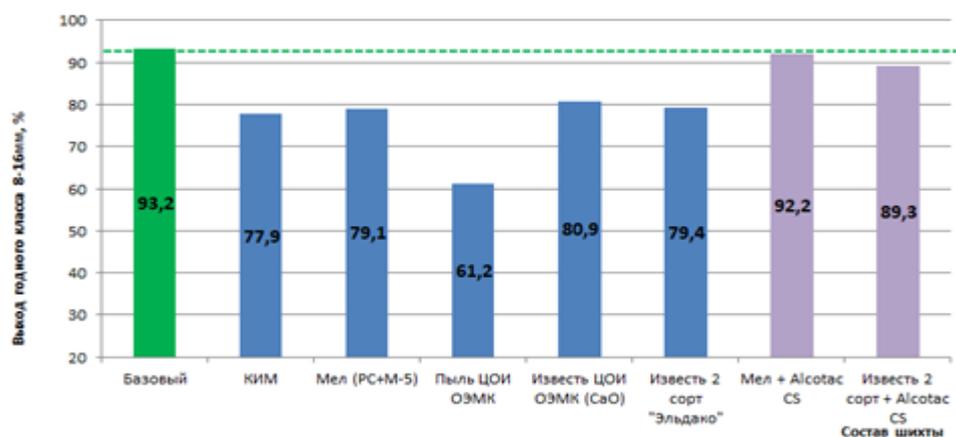


Рисунок 5.7 – Выход сырых окатышей годного класса (8÷16 мм)

Применение извести и пыли ЦОИ «ОЭМК» в сочетании с мелом при соотношении 50/50 не позволяет достигнуть показателя пластичности и прочности базовых сырых окатышей. В среднем показатель пластичности снизился на 30 % (рисунок 5.8), прочность сырых окатышей, с использованием в смеси извести и пыли ЦОИ «ОЭМК» в среднем снизилась на 15÷20 % (рисунок 5.9).

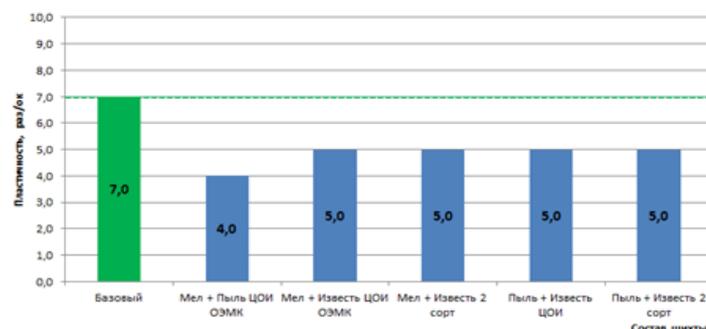


Рисунок 5.8 – Пластичность сырых окатышей с применением смеси флюсующих добавок

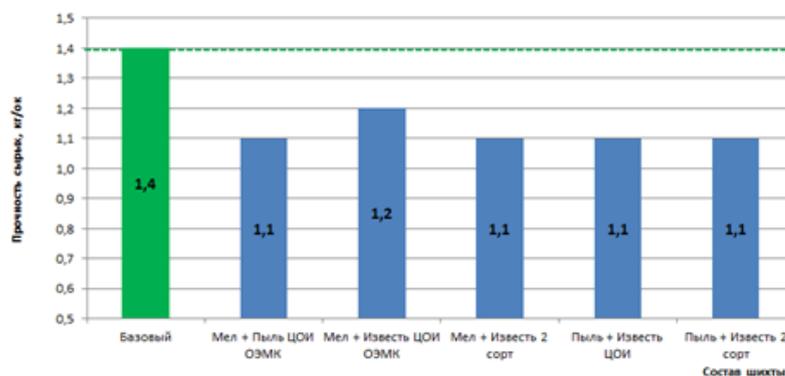


Рисунок 5.9 – Прочность сырых окатышей с применением смеси флюсующих добавок

Применение извести и пыли ЦОИ «ОЭМК» даже совместно в сочетании с мелом значительно ухудшает прочность сухих окатышей (рисунок 5.10). В среднем прочность сухих окатышей снизилась на 30÷40 % относительно базовых значений. При этом, прочность сухих окатышей ниже 1,5 кг/ок является недостаточной для обеспечения целостности окатышей нижнего слоя при прохождении зоны сушки в обжиговой машине.

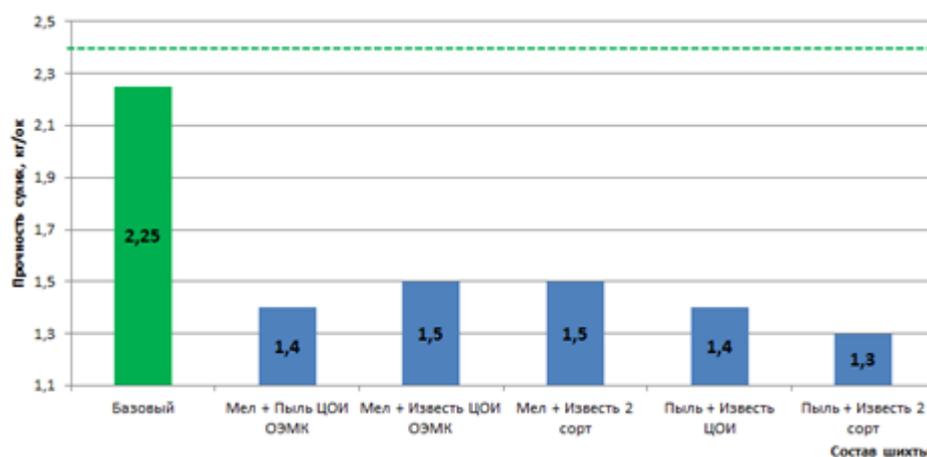


Рисунок 5.10 – Прочность сухих окатышей с применением смеси флюсующих добавок

Исходя из анализа полученных данных, по формированию сырых окатышей в процессе окомкования и прочностных свойств сырых и сухих окатышей определены следующие наиболее приемлемые флюсующие добавки, в особенности в тандеме с полимером Alcotac CS, позволяющие заменить традиционный известняк в составе шихты:

- карбонатно-известковая мука (КИМ);
- мел;
- мел + полимер Alcotac CS;
- известь 2 сорт + полимер Alcotac CS.

На рисунках 5.11÷5.13 представлены зависимости изменения прочностных свойств сырых и сухих окатышей с перечисленными добавками. Прочностные свойства сырых и сухих окатышей без применения полимера Alcotac CS несколько ниже относительно базовых показателей, но являются достаточными

для сохранения целостности при их транспортировании от окомкователей до обжиговых машин и на нижнем горизонте слоя при прохождении зон сушки.

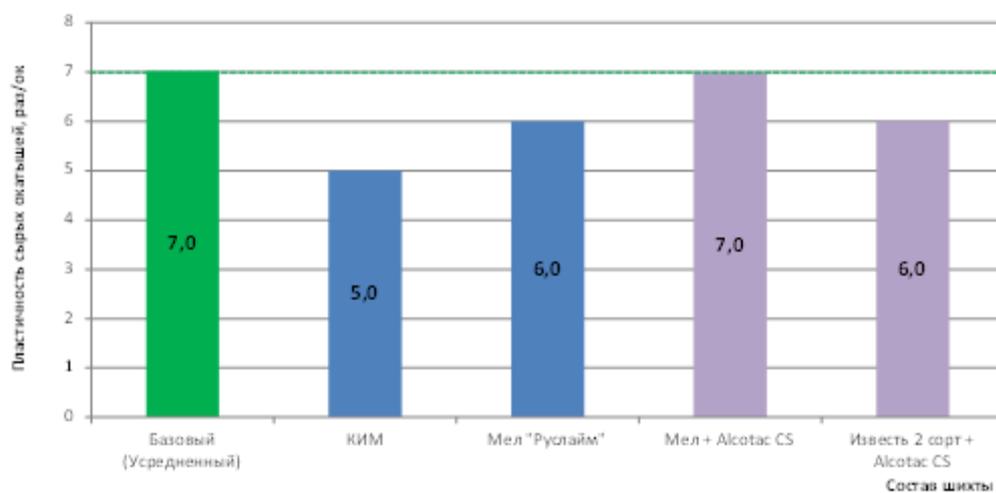


Рисунок 5.11 – Пластичность сырых окатышей

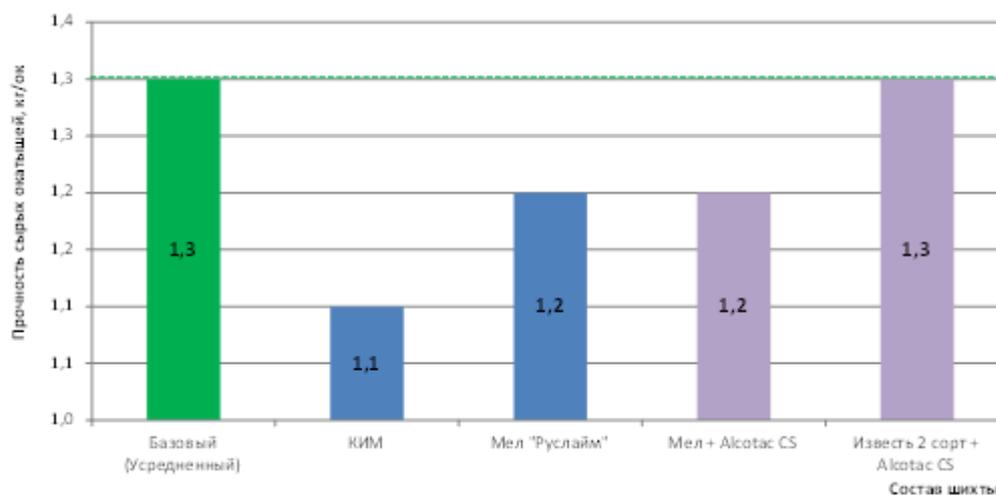


Рисунок 5.12 – Прочность сырых окатышей

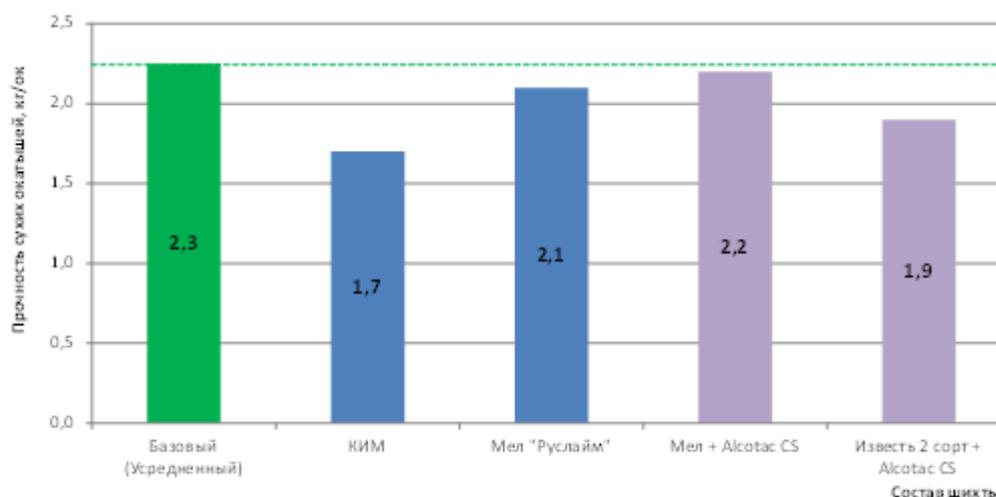


Рисунок 5.13 – Прочность сухих окатышей

Применение в промышленных условиях негашеной извести взамен известняка затруднит процесс окомкования, возникнет значительное образование крупного класса и, как следствие снижение выхода годного класса окатышей с окомкователя. Кроме того, срок хранения негашеной извести ограничен, и известь является вредным продуктом при попадании в дыхательные органы человека.

5.2 Исследование свойств окатышей с добавками карбонатных материалов при обжиге

Для оценки влияния кальцийсодержащих добавок на прочностные свойства и химический состав обожженных окатышей лабораторные пробы подвергали тепловой обработке в условиях работы промышленной обжиговой машины ОК-306. Для этого изготовленные пробы окатышей размещали в сетчатые металлические пробники, которые устанавливали в поверхностном сыром слое по центру обжиговой тележки. Двигаясь совместно с промышленными окатышами экспериментальные пробы проходили все технологические зоны термообработки слоя по длине обжиговой машины: сушки, подогрева, обжига и охлаждения. После термообработки экспериментальных проб производились исследования их прочностных свойств и химического состава с оценкой значений с аналогичными показателями промышленных окатышей, отобранных с конвейерной ленты обжиговой машины. Схема обжиговой машины представлена на рисунке 5.14, профиль температур по длине обжиговой машины представлен на рисунке 5.15, параметры газов, фильтруемых через слой и в сборных коллекторах представлены в таблице 5.3.

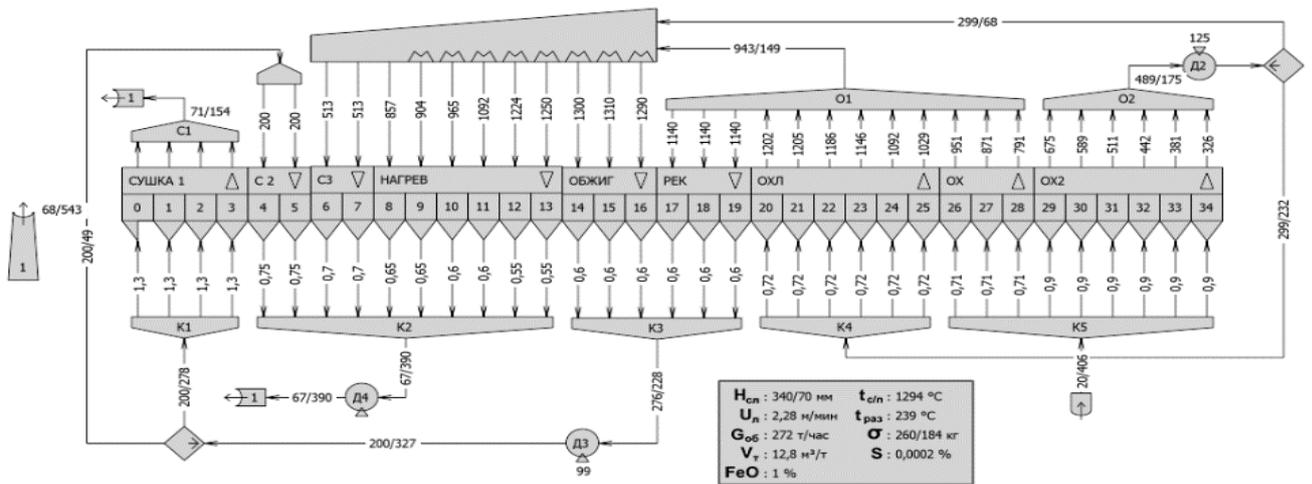


Рисунок 5.14 – Схема обжиговой машины ОК-306

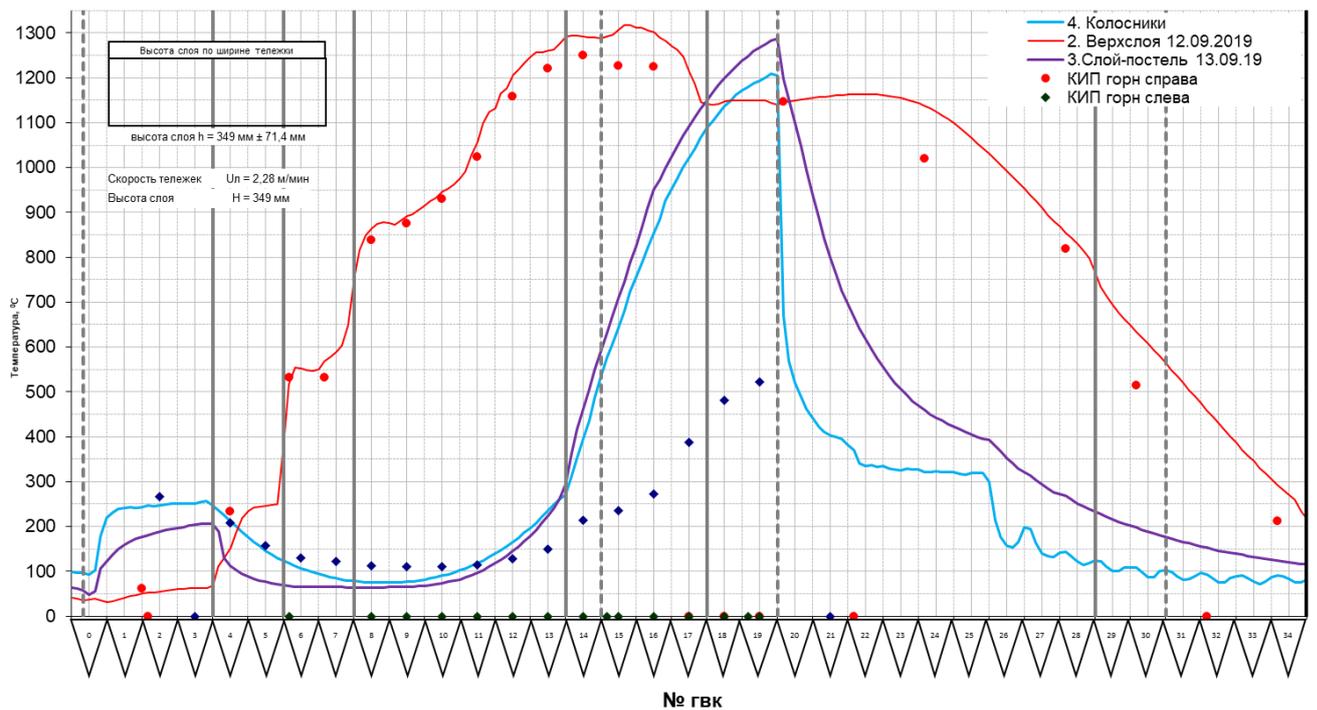


Рисунок 5.15 – Профиль температур по длине обжиговой машины

Усредненные результаты исследований состава исходных экспериментальных шихт, прочностных показателей и химического состава обожженных окатышей представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.3 – Параметры газов, фильтруемых через слой и в сборных коллекторах обжиговой машины

Технологи- ческая зона	Газы на входе в слой	Газы на выходе из слоя	Температура газов на выходе из слоя	Подсосы наружного воздуха		Коллектор	
				доля	объем	Газы	
	тыс. нм ³ /ч	тыс. нм ³ /ч	°С	%	тыс. нм ³ /ч	тыс. нм ³ /ч	температура °С
Сушка 1	147,42	154,0	47	47	130,7	278,2	260
Сушка 2	48,6	56,6	154	30	24,3	378,2	88
Сушка 3	45,4	53,4	93	27	19,8		
Нагрев	116,64	123,3	63	45	100,9		
Обжиг	58,32	56,9	192	50	56,9	228,3	311
Рекуперация	58,32	57,2	427	50	57,2		
Охлаждение 1	140,0	138,7	1138	40	93,3	346,6	256
	69,0	68,6	860	40	46,0		
Охлаждение 2	175,0	175	480	40	116,6	291,6	20

Таблица 5.4 – Условия опытов и физико-химические свойства обожженных окатышей

№ опыта	Вид добавки	Состав шихты, %					Физико-химические свойства окатышей								
		Бентонит	Боксит	Известняк	Флюс	Полимерная добавка	Прочность, кг/ок.	Fe _{общ.} , %	FeO, %	SiO ₂ , %	CaO, %	MgO, %	Al ₂ O ₃ , %	S, %	Основность, доли ед.
1	Пром. ок.	0,5	0,7	0,76	-	-	250	67,1	0,14	3,02	0,55	0,49	0,22	0,0034	0,219
2	КИМ	0,5	0,7	-	0,66	-	242	67,3	0,09	2,96	0,52	0,46	0,22	0,0063	0,216
3	Мел	0,5	0,7	-	0,68	-	248	67,3	0,09	2,88	0,51	0,44	0,21	0,005	0,217
4	Известковая пыль	0,5	0,7	-	0,58	-	234	67,1	0,17	2,92	0,53	0,44	0,22	0,0042	0,223
5	Известь	0,5	0,7	-	0,42	0	239	67,2	0,09	2,86	0,43	0,47	0,22	0,003	0,195
6	Изв.+полиим.	0,5	0,7	-	0,42	0,01	243	67,2	0,15	2,9	0,49	0,46	0,23	0,0023	0,214
7	Мел+полиим.	0,5	0,7	-	0,68	0,01	241	67,1	0,09	2,94	0,52	0,48	0,21	0,0017	0,213
8	-	0,5	0,7	-	-	-	249	67,5	0,16	2,72	0,17	0,48	0,2	0,0012	0,116
9	-	0,5	-	-	-	-	250	67,9	0,14	2,61	0,13	0,26	0,2	0,0015	0,115
10	Пром.+полиим.	0,5	0,7	0,76	-	0,01	251	67,3	0,11	2,72	0,52	0,49	0,22	0,002	0,231

На рисунке 5.16 представлена экспериментальная номограмма изменения усредненных прочностных показателей экспериментальных окатышей.

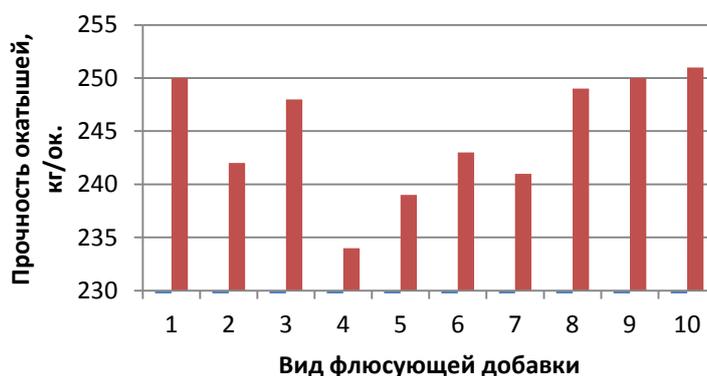


Рисунок 5.16 – Номограмма изменения прочности окатышей от вида флюсующих добавок: 1 – промышленные окатыши; 2 – КИМ; 3 – мел; 4 – пыль известково-известняковая; 5 – известь строительная; 6 – известь строительная и полимер Alcotac CS (BASF); 7 – мел и полимер Alcotac CS (BASF); 8 – без флюса; 9 – без флюса и боксита; 10 – промышленные окатыши с полимером Alcotac CS (BASF)

Ее анализ показал, что наиболее прочные окатыши соответствуют промышленным образцам (1) с полимерными добавками. Прочностные показатели проб промышленных окатышей (10) отличаются от них не более чем на 1%. Наиболее близкими к ним по прочности следует считать окатыши без флюсующих добавок (9, 8), обеспечивающие получение металлургического сырья с меньшим количеством шлакообразующих компонентов (CaO , SiO_2 , Al_2O_3). Это способствует повышению содержания общего железа и улучшает металлургическую ценность сырья. Близкими по прочностным показателям к этим пробам находятся окатыши, изготовленные с использованием мела (3). В тоже время, использование полимерных добавок (7) снижают их прочностные показатели.

Применение добавок КИМ в виде пыли (2) позволяют получать прочные гранулы с применением мела. Однако их нестабильный химический состав не позволяет рекомендовать такие компоненты для промышленного применения.

Наименьшие прочностные свойства окатышей соответствуют условиям использования добавок только негашеной извести (5) или ее пылевой

разновидности (4). При этом использование полимерных добавок (6) повышает прочностные показатели сырья на 3-5 кг.

Несмотря на небольшую долю флюсующей добавки, ее химический состав будет влиять на химический состав получаемых окатышей (рисунок 5.17).

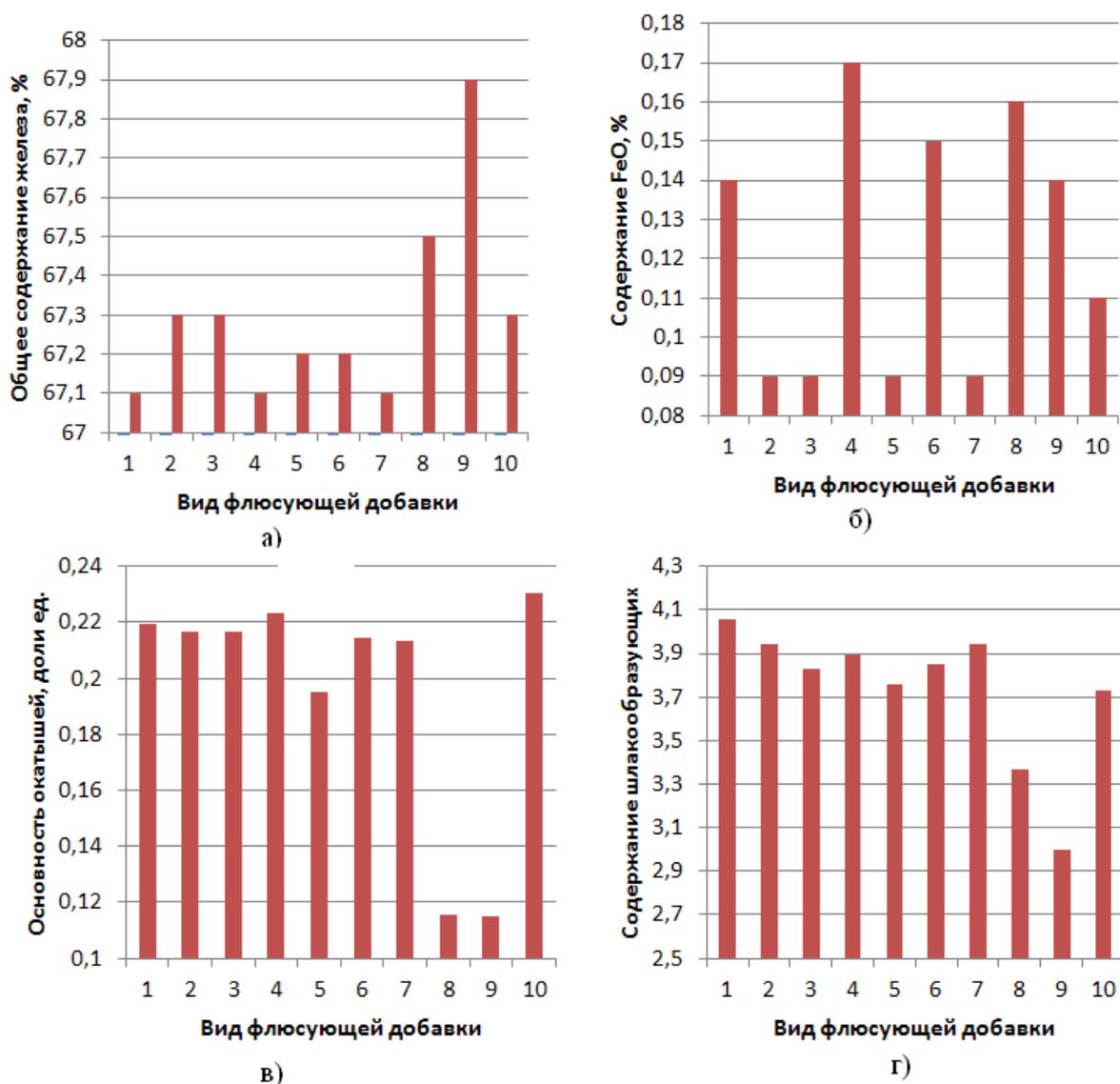


Рисунок 5.17 – Номограмма изменения химического состава окатышей от вида флюсующих добавок: 1 – промышленные окатыши; 2 – КИМ; 3 – мел; 4 – пыль известково-известняковая; 5 – известь строительная; 6 – известь строительная и полимер Alcotac CS (BASF); 7 – мел и полимер Alcotac CS (BASF); 8 – без флюса; 9 – без флюса и боксита; 10 – промышленные окатыши с полимером Alcotac CS (BASF)

При этом наибольшее содержание общего железа (рисунок 5.17, а) будет наблюдаться при отсутствии флюсующих добавок (9, 8). Минимальное

содержание железа будет наблюдаться при использовании известняка в промышленных окатышах (1), известковой пыли (4), мела с включениями полимерной добавки (7). Далее по возрастанию содержания общего железа в окучкованном сырье располагаются негашеная известь (5), ее смесь с полимерной добавкой (6), мел (3), добавки КИМ (2) и боксит (8).

Химический состав добавок определяет и содержание остаточного FeO в гранулах (рисунок 5.17, б). Наибольшим содержанием оксида железа обладает железорудное сырье изготовленное с использованием известковой пыли (4). Далее по убывающему его содержанию располагаются промышленные окатыши с использованием только бентонита (8), извести с полимерными добавками (6), без флюса и боксита (9) и промышленные окатыши с полимерными добавками (10). Минимальное содержание остаточной закиси железа соответствует железорудным окатышам с флюсующими добавками на основе КИМ (2), мела (3), строительной извести (5), мела с полимерными добавками (7). Такое их влияние основано на закономерностях процесса высокотемпературного упрочнения дисперсных систем в условиях обжиговой машины [113].

Наибольшее влияние на основность железорудной шихты (рисунок 5.17, в) вносят добавки известняка с полимером (10) в промышленных окатышах. Минимальное значение основности окатышей возможно только без участия флюсующих добавок (8, 9). Далее по возрастанию влияния на степень офлюсования шихты их количества располагаются негашеная известь (5), известь с полимерными добавками (6), мел с полимерными добавками (7), известняк в промышленных гранулах (1), добавки КИМ (2), мел (3) и известковая пыль (4).

Наибольшее влияние на количество шлакообразующих в шихте (рисунок 5.17, г) окатышей оказывает известняк в промышленных образцах (1).

5.3 Особенности кристаллохимических преобразований в железорудных окатышах с добавками карбонатных флюсов

Для установления особенностей формирования минералогических структурных преобразований обожженных окатышей по завершении процесса тепловой обработки основные их виды (обоженные промышленные окатыши, с добавками мела, с добавками мела и включениями полимерной добавки, извести) были подвергнуты минералогическому анализу. Для этого из каждой пробы экспериментальных обожженных проб были отобраны окатыша разного диаметра. Из трех половинок окатышей были изготовлены полированные препараты в эпоксидной смоле. Остальные части окатышей измельчали для определения валового минерального состава.

Валовый минеральный состав окатышей устанавливался рентгеноструктурным методом с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000, Cu-K α излучения с монохроматором при скорости съемки 1/мин. Расчет состава выполнялся методом полнопрофильного анализа (Ритвельда) с использованием программного пакета Siroquant V.4. Результаты определения содержаний кристаллических фаз приведены к 100 мас. %.

Внутренняя структура окатышей исследовалась с применением бинокулярного микроскопа STEMI2000 CZ (увеличение окуляра $\times 10$, увеличение трансфокатора $\times 0,65$, масштабная линейка на фотографиях соответствует линейному размеру 1 мм) и поляризационного микроскопа Axioscope A1 CZ (увеличение окуляра $\times 10$; объективов: $\times 5$ (масштабная линейка – 0,4 мм), $\times 10$ (масштабная линейка – 0,2 мм), $\times 20$ (масштабная линейка – 0,1 мм), $\times 50$ (масштабная линейка – 0,05 мм)), оснащенных цифровыми камерами.

Состав ферритов, цементирующего материала и новообразованных оксидов был определен на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN.

В соответствие с полученными данными было установлено, что обожженные окатыши с различными добавками флюсующих компонентов по внутреннему строению и минеральному составу схожи. В них можно выделить три концентрические зоны: центр заполнен промежуточной зоной крупнозернистого гематита со слабо выраженной эвтектоидной и реликтовой обломочной структурой. Основная зона мелкозернистого гематита со следами

плавления и реликтовой обломочной структурой располагается в промежуточной части образца. Внешняя кайма сечения окатыша представляет собой плотный агрегат мелкозернистого гематита с включениями нерудных минералов. Магнетитовое ядро отсутствует.

Размер обожженных окатышей в пробах составлял $10\div 12$ мм, форма их сечения близка к кругу, редко овальная.

По структуре и минеральному составу в сечении окатыша можно выделить три concentric зоны (магнетитовое ядро отсутствует): «промежуточная» зона (центр окатыша) (2) радиусом $2,5\div 3,5$ мм и основная зона (3) мощностью $1\div 2,5$ мм, редко 3 мм и кайма (4) протяженностью ($0\div 0,5$ мм) (рисунок 5.18).

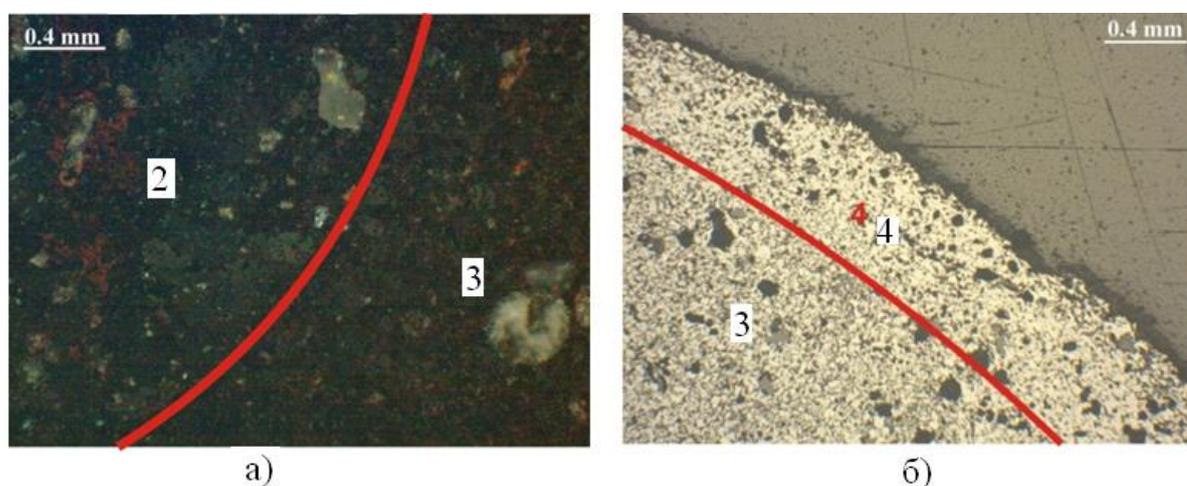


Рисунок 5.18 – Зональное строение окатышей: 2 – промежуточная зона крупнозернистого гематита со слабо выраженной эвтектоидной структурой; 3 – основная зона мелкозернистого гематита с реликтами обломочной структуры; 4 – мелкозернистый гематит. Отраженный свет, слева с анализатором

Все зоны состоят из гематита и различаются только степенью оплавления и перекристаллизации. В структуре основной зоны можно отметить наличие реликтовых (исходных) нерудных минералов. Контакт между зонами отчетливо устанавливается под микроскопом в поляризованном свете.

Промежуточная зона занимает центр окатыша и сложена крупнозернистым ($50\div 70$ мкм) отчетливо плеохроирующим и анизотропным гематитом (рисунок 5.19).

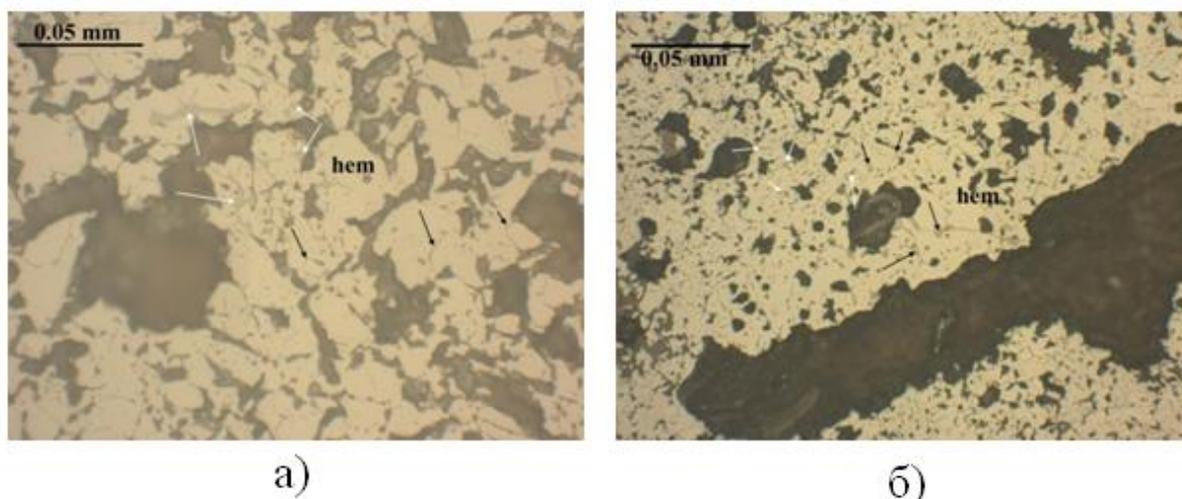


Рисунок 5.19 – Детализация строения промежуточной зоны: а - фрагмент промежуточной зоны переплавленного гематита (hem) с реликтами обломочной структуры, в интерстициях – стекло (черные стрелки) и Mg-феррит (белые стрелки); б - участок вдоль трещины интенсивно переплавленного гематита (hem), в интерстициях - Mg-феррит (черные стрелки) и стекло (белые стрелки).

Отраженный свет

В гематите присутствуют округлые и мирмекитовые (отдельные) включения стекла, прослеживаются реликты обломочной структуры (рисунок 5.19, а). В интерстициях (структуре) гематита встречаются выделения размером $20\div 50$ мкм, иногда до $0,1$ мм Mg-феррита, вдоль крупных пор и трещин – тонкопластинчатые агрегаты размером $0,1\div 0,2$ мм Ca-Fe оксидов. Цементирующим веществом в гематите является стекло и единичные обломки нерудных минералов (кварца) размером $20\div 70$ мкм. Размеры межзернового цемента составляет $5\div 20$ мкм. В этой зоне вокруг пор и вдоль трещин отмечаются участки протяженностью до 1 мм интенсивно переплавленного гематита с эвтектоидной структурой. В интерстициях такого гематита наблюдаются выделения размером $20\div 50$ мкм Mg-феррита (рисунок 5.19, б) и тонкопластинчатые агрегаты размером $0,1\div 0,2$ мм Ca-Fe оксидов, цементирующая фаза представлена преимущественно стеклом. В этой области встречаются участки до $0,1$ мм алюмосиликатного стекла с тонкими выделениями шпинели.

Структура и характер срастаний гематита и форма силикатных включений в структуре окатышей свидетельствует о слабой проплавленности промежуточной зоны и ограниченным смешением оксидной и силикатной составляющих.

Основная зона представлена мелкозернистым ($20\div 50$ мкм) гематитом со следами плавления и реликтовой обломочной структурой (рисунок 5.20).

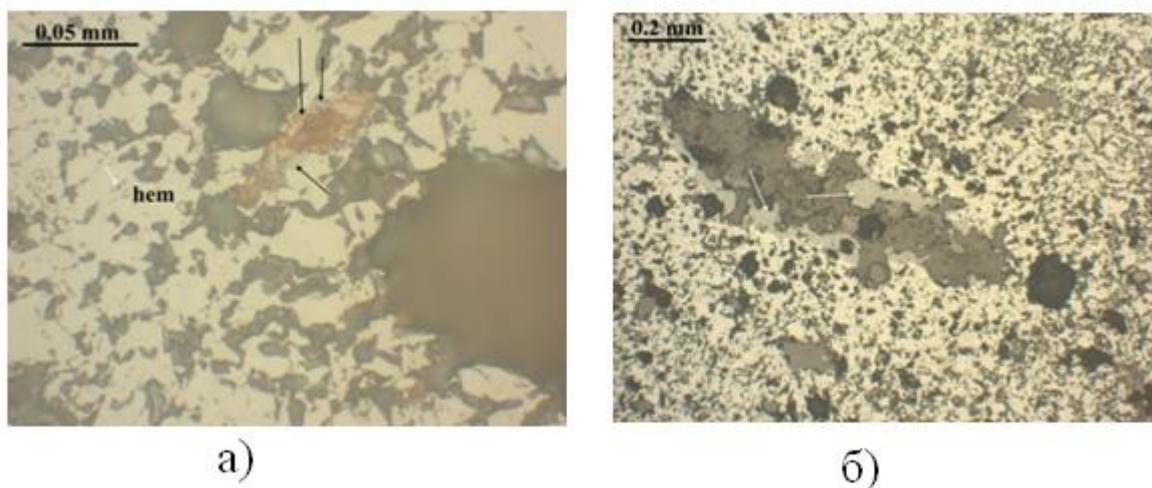


Рисунок 5.20 – Строение основной зоны: а - фрагмент основной зоны гематита (hem) со следами плавления и реликтовой обломочной структурой, в интерстициях стекловатое вещество с тонкими выделениями Са-Fe оксидов (черные стрелки); б - новообразованные Са-Fe оксиды (стрелки) в интенсивно переплавленном гематите вдоль трещины

Образующиеся зерна структуры отличаются неровными, остроугольными с зазубренными границами (рисунок 5.20, а). В интерстициях гематита встречаются единичные выделения Mg-феррита размером $20\div 50$ мкм, вокруг пор и вдоль трещин – тонкопластинчатые и тонкозернистые агрегаты размером $0,1\div 0,2$ мм Са-Fe оксидов, смеси сульфата Са и силиката Са с тонкими выделениями оксида Са, Fe и Al. Гематит участками цементируется стекловидным веществом и нерудными минералами размером $50\div 70$ мкм. Расплавные включения силикатов в гематите встречаются редко. В этой зоне вокруг пор и вдоль трещин отмечаются участки $0,5\div 1$ мм интенсивно переплавленного крупнозернистого гематита с отчетливо выраженной эвтектоидной структурой.

В интерстициях такого гематита наблюдаются выделения также зерна Mg-феррита размером $20\div 50$ мкм и тонкопластинчатых агрегатов размером $0,1\div 0,2$

мм Ca-Fe оксидов (рисунок 5.20, б). В отдельных областях структуры встречаются участки раскристаллизованного стекла размером $0,1\div 0,5$ мм с тонкими и мirmekитовыми выделениями гематита и Ca-Fe оксидов (рисунок 5.20, а). В структуре гематита были обнаружены и отдельные частицы, представленные сплавом Cu-Sn-Fe, Cu-W-Sn-Fe.

Особенности морфологии агрегатов гематита свидетельствуют о преобладании механизма спекания и неполном оплавлении оксидной и силикатной составляющих окатышей, отсутствии значительного их смешения.

Структурная кайма окатышей распределена неравномерно по периметру окатыша и неоднородна по структуре (рисунок 5.20, б). Ее границы отличаются существенной неровностью. Материал этой части представлена более плотным, чем в основной зоне, мелкозернистым ($20\div 50$ мкм) агрегатом частиц обломочного гематита со слабо выраженной структурой плавления. В интерстициях гематита и нерудных минералов иногда прослеживается цементирующее стекловидное вещество. Главное отличие каймы от основной зоны заключается в повышенном количестве нерудных минералов, срастающихся с зернами гематита.

Цементирующий материал в промежуточной, основной зоне и частично в кайме обожженных окатышей представлен стекловидным веществом. В промежуточной и основной зонах вокруг пор и вдоль трещин в интерстициях гематита встречаются новообразованные выделения Mg-феррита и тонкопластинчатых агрегатов Ca-Fe оксидов.

Стекло в обожженных окатышах формирует пленочный цемент в виде включений размером $5\div 20$ мкм. В интерстициях гематита встречаются участки в виде выделений размером $0,1-0,2$ мм раскристаллизованного агрегата с реликтами шпинели размером до 10 мкм (рисунок 5.21).

Состав стекла в обожженных окатышах варьирует. В окатышах базовой пробы (рисунок 5.22) стекло по составу пироксен-оливиновое во всех зонах. В окатышах пробы с мелом (рисунок 5.23) стекло меняется от алюмосиликатного варьирующего состава и глиноземистого до пироксен-оливинового в промежуточной зоне и до оливинового, пироксен-оливинового в основной зоне, в

участках вокруг пор интенсивно переплавленного гематита из основной зоны стекло имеет пироксеновый состав.

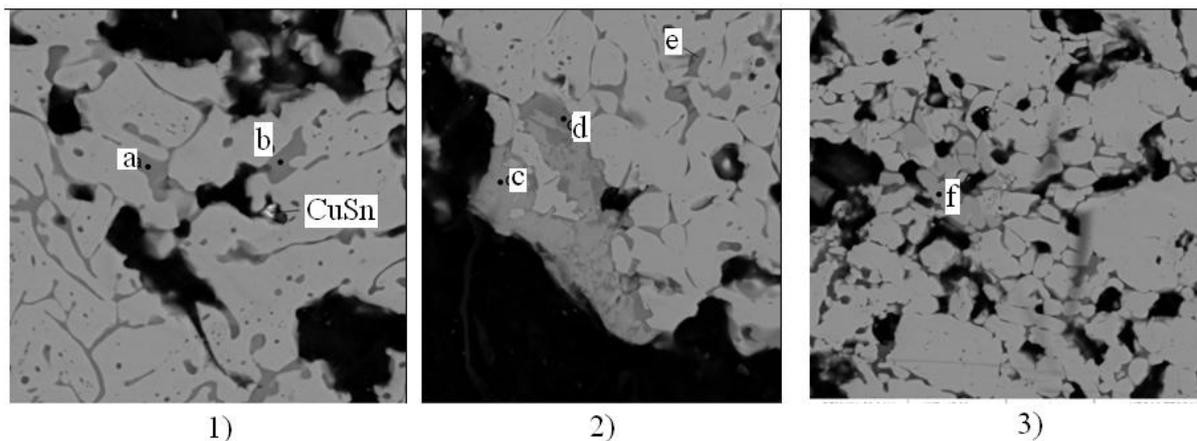


Рисунок 5.21 – Изменение минералогической структуры обожженных промышленных окатышей с использованием известняка: 1 - промежуточная зона; стекло пироксен-оливинового (a, b) состава в интерстициях гематита, CuSn - металлическая частица; 2 - основная зона

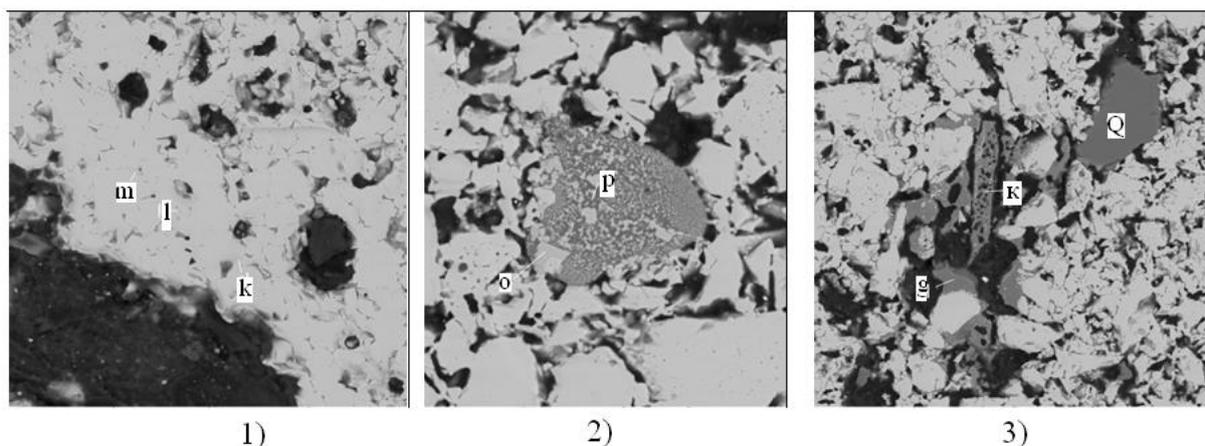


Рисунок 5.22 – Изменение минералогической структуры обожженных окатышей с использованием мела: 1 - основная зона. Участок интенсивно переплавленного гематита с Ca-Fe оксидами (k, l, m) в интерстициях; 2 - основная зона. Оливиновое стекло (p) с Mg-ферритом (o); 3 - основная зона. Алюмосиликатное стекло варьирующего состава (q, r) и кварц (Q) в интерстициях гематита

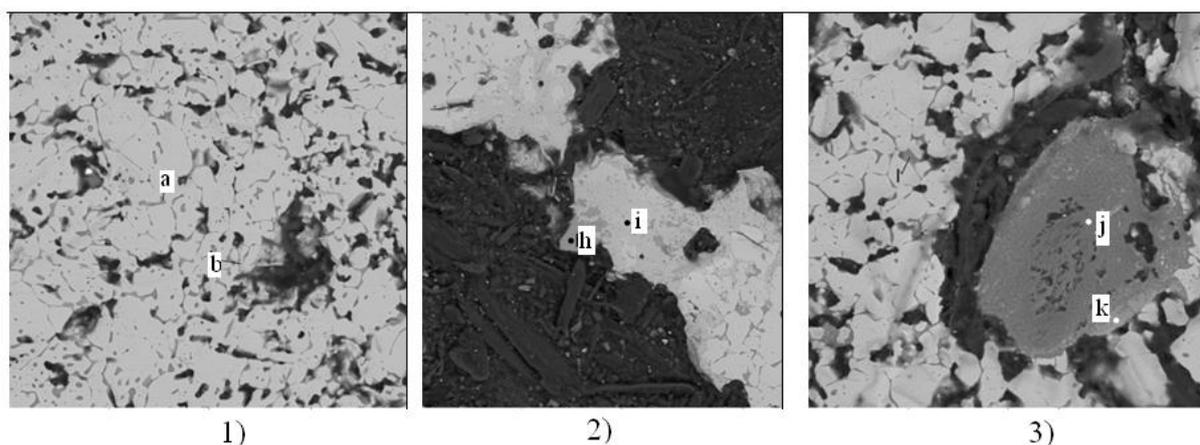


Рисунок 5.23 – Изменение минералогической структуры обожженных окатышей с использованием мела и добавок полимеров: 1 - промежуточная зона. Mg-феррит (b) и пироксен-оливиновое стекло (a) в интерстициях гематита; 2 - промежуточная зона. Участок вокруг поры Ca-Fe оксидов (i), цемент – алюмосиликатное стекло с Ca и Fe (h); 3 - основная зона. Алюмосиликатное стекло варьирующего состава (j, k)

В окатышах проб с полимером (рисунок 5.24) и с известью 2 сорта (рисунок 5.25) стекло меняется от алюмосиликатного до пироксен-оливинового и оливин-пироксенового соответственно в промежуточной зоне и представлено алюмосиликатным варьирующего состава и оливиновым соответственно в основной зоне.

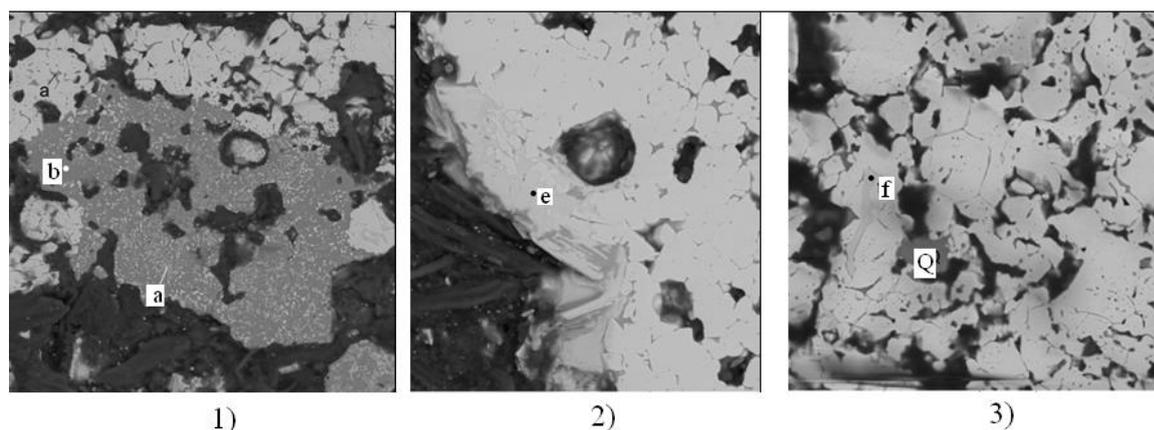


Рисунок 5.24 – Изменение минералогической структуры обожженных окатышей с использованием негашеной извести: 1 - промежуточная зона. Алюмосиликатное стекло (b) с реликтовой шпинелью (c), матрикс – гематит с оливин-пироксеновым стеклом (a); 2) - основная зона. Участок вокруг поры Ca-Fe оксидов (e) в интерстициях гематита; 3 - основная зона. Mg-феррит (f) в интерстициях гематита. Q - кварц

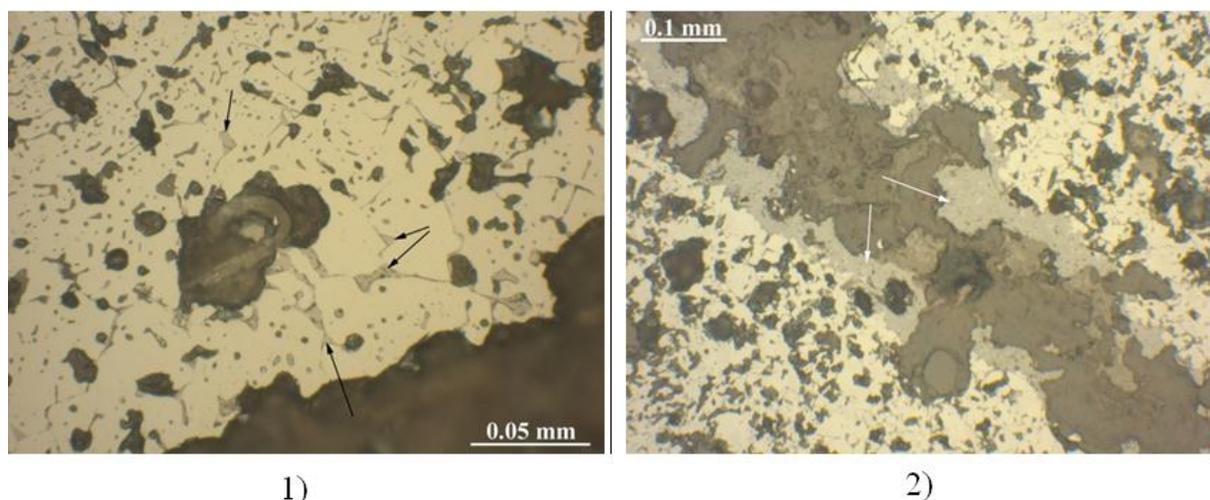


Рисунок 5.25 – Морфология выделений новообразованных Mg-феррита и кальциево-железистых оксидов: 1 - Mg-феррит (стрелки) в интерстициях интенсивно переплавленного гематита вдоль трещины; 2 - Ca-Fe оксиды (стрелки) на границе интенсивно переплавленного гематита вдоль трещины

Цементирующий материал в промежуточной, основной зоне и частично в кайме обожженных окатышей представлен преимущественно стекловидным веществом, химический состав которого представлен в таблице 5.5.

Установлено, что структура цементирующего стекла соответствует пироксен-оливинового (пробы №1÷4, 7, 10, 17), оливинового (пробы № 12, 15), оливин-пироксенового (пробы № 11, 23), пироксенового (пробы №16, 26), алюмосиликатного (пробы № 5, 6, 13, 14) с Ca и Fe (проба № 7) и глиноземистого (пробы № 6, 9) состава. Анализы выполнены на СЭМ Vega3 Tescan.

Mg-феррит в обожженных окатышах встречается в виде новообразованных выделений в интерстициях гематита промежуточной и основной зоны (рисунок 5.25).

Размер Mg-феррита составляет 20÷50 мкм. В его составе отмечаются примеси алюминия, кремния и кальция во всех обожженных окатышах, также натрия в пробе окатышей с мелом и марганца в пробах с мелом и мелом совместно с полимерной добавкой) (таблице 5.6).

Новообразованные кальциево-железистые оксиды (Ca-ферриты) в обожженных окатышах всех проб, кроме пробы с мелом, образуют небольшие включения представленные преимущественно в виде тонкозернистых и

тонкопластинчатых агрегатов вокруг пор и вдоль трещин в промежуточной и основной зоне.

Таблица 5.5 – Состав цементирующего стекла (мас. %) из промежуточной и основной зон

№п.п.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	MnO	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SO ₃	Сумма
Базовый опыт на основе известняка													
1	2,7	5,66	29,2	21,32	39,88							98,76	2,7
2	2,1	4,96	27,48	19,83	43,02							97,38	2,1
3	3,08	9,79	32,92	23,55	30,48							99,82	3,08
4	2,19	6,63	26,19	18,19	45,22							98,41	2,19
С добавками мела													
5	5,71	0,08	42,73	37,71	1,87	4		3,06	0,45	1,41	0,17		97,19
6	3,12		76,12	16,15	0,62	4,89		1,4	0,15	0,82		0,14	103,42
7		1,02	13,25	26,43	22,4	34,34				0,23			97,68
8	0,27		32,44	41,46	20,36	4,08				0,26			98,87
9			74,71	10,06	13,31	3,01				0,28	0,23		101,59
10	0,29	3,98	4,7	32,37	21,6	34,1							97,04
11	1,92		0,11	43,85	38,5	10,19							94,56
12	0,42	2,05	0,52	67,13	0,36	29,28							99,76
13	2,98	0,53	38,16	46,75	4,55	3,95		2,28					99,21
14	2,45	0,18	41,14	38,97	10,26	5,05		0,76		1,55	0,29		100,66
С добавками извести													
15	0,57	3,04	8,91	44,17	24,11	16,99		0,24	0,14				98,17
16	0,48	0,1	34,35	42	17,5	4,32					0,55		99,31
17	1,17	5,4	2,2	40,21	9,32	39,21		0,59	0,19				98,3

Таблица 5.6 – Химический состав Mg-феррита (мас. %)

№ п.п.	Химический состав Mg-феррита, масс. %						
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	MnO
Базовый состав шихты промышленных окатышей на основе известняка							
1	-	18,26	1,36	0,95	0,35	75,58	-
Шихта на основе мела							
2	-	17,75	0,69	0,78	-	78,08	-
3	0,25	18,93	5,37	0,68	0,13	73,35	-
4	-	10,16	1,06	0,35	3,91	81,93	0,36
Шихта на основе мела с добавками полимера							
5	-	18,17	0,45	1,13	0,44	76,86	0,51
6	-	18,98	-	1,09	-	77,5	0,51
Шихта на основе негашеной извести							
7	-	20,35	0,49	0,28	-	76,32	-

Размер агрегатов составляет $0,1 \div 0,2$ мм, в пробе окатышей с мелом может достигать 1 мм. По составу новообразованные оксиды представлены преимущественно кальциево-железистые соединений со значительной примесью кремния и алюминия и несущественной примесью магния. Это характерно для промышленных окатышей на основе известняка, в пробах с мелом и полимерными добавками.

В оксидах пробы с мелом количество примесей алюминия и кремния ограничены. В пробе с негашеной известью появляется примесь алюминия в небольшом количестве, а содержание кремния проявляется существенно (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Химический состав новообразованных оксидов Ca, Fe и Al

№ п.п.	Химический состав (мас. %)									
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅
Базовый состав шихты промышленных окатышей на основе известняка										
1	-	-	2,33	13,07	65,61	8,84	-	-	7,37	-
2	-	-	1,26	14,54	71,28	6,27	-	-	5,64	-
3	-	-	0,9	46,23	27,36	17,96	-	0,98	4,07*	-
Шихта на основе мела										
4	1,07	0,17	1,12	0,34	68,29	19,04	0,3	7,21	2,58*	-
5	0,27	0,36	0,26	0,29	63,09	17,75	7,69	1,28	4,08*	0,17
6	-	-	0,52	14,27	58,98	15,06	0,16	0,22	8,67*	-
7	-	-	1,52	10,47	66,54	0,51	-	-	0,33	-
8	-	-	0,8	9,54	76,98	0,55	-	-	0,2	-
9	-	-	2,48	9,64	69,95	0,37	-	-	0,46	-
Шихта на основе мела с добавками полимера										
10	-	-	1,05	7,32	14,88	65,63	0,46	2,44	9,18	-
11	0,55	-	-	16,02	65,67	7,88	0,25	-	7,77	-
Шихта на основе негашеной извести										
12	-	-	1,74	10,15	34,47	40,61	0,43	3,53	7,57*	-
13	-	-	0,54	15,92	73,27	0,75	-	-	5,58	-

*Ca-Fe оксиды (в пробах 1-2, 7-9, 11, 13), оксид алюминия (10), реликтовая шпинель (3, 4-6, 12) подсвечивает из раскристаллизованного алюмосиликатного стекла. СЭМ.

Оксиды алюминия железа и кальция в окатышах с флюсующими добавками представлены преимущественно шпинелью и установлены в виде реликтов в

алюмосиликатном стекле. В их составе фиксируются также примеси хрома и титана.

5.4 Особенности физической структуры обожженных окатышей

Металлургические свойства железорудных окатышей в существенной степени определяются стабильностью своей физической структуры с образованием трещиноватости в виде радиальных и концентрических трещин.

Исследования физической структуры обожженных гранул производили на основании анализа их шлифов с использованием бинокулярного микроскопа STEMI2000 CZ (увеличение окуляра $\times 10$, увеличение трансфокатора $\times 0,65$, масштабная линейка на фотографиях соответствует линейному размеру 1 мм) и поляризационного микроскопа Axioscope A1 CZ (увеличение окуляра $\times 10$; объективов: $\times 5$ (масштабная линейка – 0,4 мм), $\times 10$ (масштабная линейка – 0,2 мм), $\times 20$ (масштабная линейка – 0,1 мм), $\times 50$ (масштабная линейка – 0,05 мм)), оснащенных цифровыми камерами.

Исследования их физической структуры (рисунок 5.26) показали, что обожженные окатыши отличаются слабо трещиноватостью и повышенной пористостью.

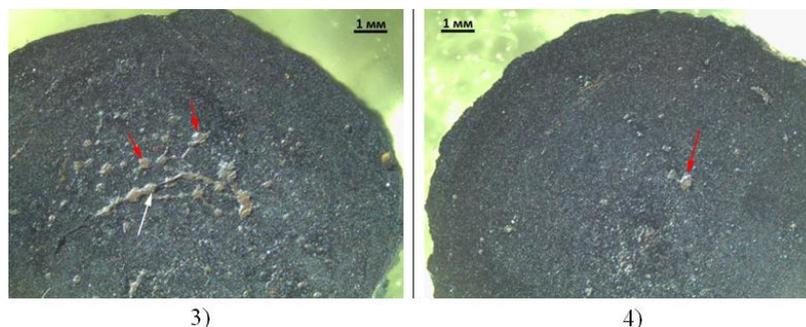


Рисунок 5.26 – Текстурно-структурные особенности обожженных окатышей: 1 - промышленных окатышей на основе известняка; 2 - шихта на основе мела; 3 - шихта на основе мела с добавками полимера; 4 - шихта на основе негашеной извести. Полированный срез. Косое освещение

Трещины в поперечном сечении гранул тонкие (0,1÷0,3 мм), участками грубые (0,5 мм), преимущественно радиальные. Развитие концентрических трещин ограничено. Радиальные трещины располагаются в центре окатыша и пересекают в основном промежуточную зону. Их длина изменяется в пределах 1,5÷4,2 мм. Иногда достигает размера 0,5 мм. Концентрические трещины локализируются на границе промежуточной и основной зон. Длина таких трещин составляет 2,7÷5,5 мм.

Пористость в плоском срезе распределена неравномерно. В основном количество пор постепенно уменьшается от центра к периферии окатыша, но в некоторых окатышах наоборот центр менее пористый, чем остальные зоны. Наиболее интенсивно пористая структура окатыша фиксируется в промежуточной зоне. Ее формирование в основной зоне проявляется слабо или средне. Поры имеют преимущественно округлую, иногда неправильную форму с неровными стенками, их размер варьирует от 50÷300 мкм до единичных по 0,5÷1 мм. Количественная оценка пористости в исследованиях была затруднена, так как при изготовлении препаратов возникают каверны при выкрашивании неоднородного стекловатого материала, цементирующего оксиды железа.

Обожженные окатыши по внутреннему строению и минеральному составу сходны. В них выделяется три концентрические зоны: центр заполнен промежуточной зоной крупнозернистого гематита со слабо выраженной эвтектоидной и реликтовой обломочной структурой, следующая – основная зона мелкозернистого гематита со следами плавления и реликтовой обломочной структурой и внешняя кайма более или менее плотного агрегата мелкозернистого гематита с нерудными минералами. Магнетитовое ядро отсутствует.

Трещиноватость слабая, как в обожженных, так и в восстановленных окатышах. Трещины преимущественно радиальные, концентрические редки. Восстановленные окатыши практически не трещиноватые.

Пористость в обожженных окатышах меняется от интенсивной, иногда средней в центре до слабой к периферии окатыша. Более пористые окатыши из базового состава шихты и с мелом. Средней пористостью характеризуются

окатыши с мелом + Alcotac CS и с известью. Пористость всех восстановленных окатышей базовой пробы слабая.

Состав стекла в обожженных окатышах варьирует. В окатышах с базовым составом шихты стекло по составу сходное с пироксен-оливиновым во всех зонах. В окатышах (пробы с мелом) стекло меняется от алюмосиликатного варьирующего состава и глиноземистого до пироксен-оливинового в промежуточной зоне и до оливинового, пироксен-оливинового в основной зоне. В участках вокруг пор интенсивно переплавленного гематита из основной зоны стекло – пироксенового состава. В окатышах пробы с известью стекло меняется от алюмосиликатного до пироксен-оливинового и оливин-пироксенового соответственно в промежуточной зоне и представлено алюмосиликатным варьирующего состава и оливиновым соответственно в основной зоне. В восстановленных окатышах базовой пробы стекло преимущественно оливинового, иногда пироксенового состава.

Выводы

Анализ полученных результатов исследований по влиянию замены известняка в составе шихты на мел и продукты обжига мела показал, что:

– Замена известняка известью и известковой пылью приводит к ухудшению процесса окомкования, значительно снижается выход годного класса сырых окатышей. Применение извести в составе шихты приводит к резкому снижению прочности сухих окатышей. Кроме того, известь является вредным продуктом при попадании в дыхательные органы человека. Рекомендуется исключить возможность использования извести и известковой пыли при производстве офлюсованных окатышей.

– Рекомендуется при замене известняка использовать мел или карбонатно-известковую муку (КИМ). Замена известняка мелом или КИМ приводит к

некоторому снижению выхода годного класса при окомковании, и снижению показателя пластичности сырых окатышей относительно базовых показателей, при этом данные показатели удовлетворяют требованиям к металлургическому сырью.

– Добавление в состав шихты полимерной добавки Alcotac CS позволяет улучшить процесс окомкования и обеспечить прочностные свойства сырых окатышей на уровне базовых показателей, удовлетворяющих технические требования.

– Замена известняка мелом и продуктами его обжига не позволят снизить расход бентонита в составе шихты.

– Замена известняка мелом или КИМ не оказывает влияние на рост производительности обжиговых машин. Производительность сопоставима с базовыми показателями.

– Прочность на сжатие обожженных окатышей с применением мела или КИМ вместо известняка сопоставима с прочностью базовых обожженных окатышей.

– При повышенном содержании СаО в химическом составе мела и КИМ в сравнении с известняком для поддержания заданной основности требуется меньший их удельный расход флюсующих добавок в состав шихты, что приводит к увеличению содержания $Fe_{\text{общ}}$ в обожженных окатышах в среднем на 0,04 % и снижению в них SiO_2 на 0,03 %.

– Испытания показали, что оптимальной полной заменой известняка в составе шихты является мел, в особенности с применением полимера Alcotac CS в количестве до 100 г/тонну концентрата.

– Результаты промышленных испытаний полимера Alcotac CS BASF позволили оценить влияние замены известняка мелом на прочностные свойства сырых окатышей. При полной замене известняка мелом средняя пластичность сырых окатышей снизилась на 14 %. Прочность сырых окатышей практически не изменилась и в среднем составила 1,5 кг/ок. Сырые окатыши производимые, как с

известняком, так и с мелом соответствуют требованиям СТО 00186803-55-2015. Прочность сухих окатышей с известняком и мелом является достаточной.

– Проведенные исследования минералогических изменений в обожженных окатышах при замещении известняка карбонатными компонентами позволили установить, что обожженные окатыши с различными флюсующими добавками в процессе тепловой обработки формируют по внутреннему строению и минеральному составу три концентрические зоны: центр, заполненный промежуточной зоной крупнозернистого гематита со слабо выраженной эвтектоидной и реликтовой обломочной структурой; основная зона, состоящая из мелкозернистого гематита со следами плавления и реликтовой обломочной структурой располагается в промежуточной части образца; и внешняя кайма сечения окатыша, состоящая из плотного агрегата мелкозернистого гематита с включениями нерудными минералами. Магнетитовое ядро отсутствует.

– Морфология агрегатов гематита свидетельствует о преобладании механизма спекания и неполном оплавлении оксидной и силикатной составляющих окатышей, отсутствие значительного их смешения.

– Замещение известняка карбонатными добавками изменяет в основном состав стекла от алюмосиликатного варьирующего состава и глиноземистого до пироксен-оливинового в промежуточной зоне и до оливинового, пироксен-оливинового в основной зоне, в участках вокруг пор интенсивно переплавленного гематита из основной зоны стекло имеет пироксеновый состав.

– Физическая структура окатышей отличается слабой трещиноватостью и повышенной пористостью.

ГЛАВА 6 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБОЖЖЕННОЙ МЕЛОВОЙ ВСКРЫШИ ПРИ ОФЛЮСОВАНИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

Ранее было установлено, что мел вскрышных пород Лебединского ГОКа содержит более 92 % CaCO_3 и отличается большим непостоянством гранулометрического состава. Это потребовало разработки дополнительных мероприятий, позволяющих использовать мел в качестве флюсующих добавок при производстве окатышей [135, 136].

6.1 Термодинамический расчет удельной теплоты, затрачиваемой на разложение карбонатов, содержащихся в меле

Для определения количественных затрат теплоты на разложение карбонатов требуется знать величину теплового эффекта реакции



Под тепловым эффектом разложения карбонатов кальция и магния подразумевается удельная (на 1 кг сырой руды или CO_2) теплота разложения. Проведем расчет удельной теплоты разложения карбонатов применительно к составу мела, приведенному выше. Для расчета воспользуемся известными соотношениями химической термодинамики, приведенных в работах [98 – 101] и таблицы 6.1 и 6.2. Тепловой эффект реакции при $T=298$ К определяли из выражения:

$$Q_{298} = \sum (vQ_{298})_k - \sum (vQ_{298})_n,$$

где v – стехиометрические коэффициенты;

Q_{298} – мольные тепловые эффекты образования начальных (н) и конечных (к) соединений реакции. Причем $Q_{298} = -\Delta H_{298}$.

Найдем тепловые эффекты разложения карбонатов кальция и магния (см. таблицу 6.1):

$$Q_{298(\text{CaCO}_3)} = 635,10 + 393,51 - 1206,00 = -177,39 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{298(\text{MgCO}_3)} = 601,24 + 393,51 - 1096,21 = -101,46 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 6.1 – Величины теплот образования различных химических соединений [136]

Химические соединения	Теплота образования ($-\Delta H_{298}$)	
	кДж/моль	МДж/кг
FeO	263,68	3,67
MnO	384,93	5,43
MgO	601,24	14,92
CaO	635,10	11,33
Fe ₃ O ₄	1117,71	4,83
Mn ₃ O ₄	1386,58	6,06
Fe ₂ O ₃	821,32	5,14
Mn ₂ O ₃	959,81	6,08
FeCO ₃	747,68	6,45
MnCO ₃	894,96	7,79
MgCO ₃	1096,21	13,00
CaCO ₃	1206,00	12,05
CO ₂	393,51	8,94
CO	110,50	3,95

Исходя из результатов гравиметрического исследования, температуру разложения для карбоната кальция можно принять равной 910°C; для карбоната магния – 650°C. Тогда получим, что

$$T_{\text{CaCO}_3} = 910 + 273 = 1183 \text{ K}; \quad T_{\text{MgCO}_3} = 650 + 273 = 923 \text{ K}.$$

Тепловой эффект реакции при температуре T равен:

$$Q_T = Q_{298} + \int_{298}^T \Delta c(T) dT,$$

$$\text{где } \Delta c(T) = \sum (vc_p)_k - \sum (vc_p)_n;$$

c_p – мольная теплоемкость начального (н) или конечного (к) соединения в функции от температуры T.

Учитывая, что c_p дана в виде $c_p = a + bT + cT^{-2}$, выражение можно записать в виде:

$$Q_T = Q_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + c\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right),$$

где $\Delta a = \sum (va)_k - \sum (va)_n$; $\Delta b = \sum (vb)_k - \sum (vb)_n$; $\Delta c = \sum (vc)_k - \sum (vc)_n$.

Подставляя необходимые данные из [142] и таблиц 6.1, 6.2, найдем:

$$Q_{CaCO_3(1183)} = -165,04 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta Q_{CaCO_3(1183)} = -165,04 + 177,39 = 12,35$$

кДж/моль;

$$Q_{MgCO_3(923)} = -91,78 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta Q_{MgCO_3(923)} = -91,78 + 101,46 = 9,68 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 6.2 – Данные, необходимые для термодинамического расчета [135]

Вещество	Молекулярная масса	$-\Delta H_{298}$, Дж/моль	Теплоемкость, Дж/(моль·град)			
			Коэффициенты уравнения $c_p = \varphi(T)$			c_{p298}
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Fe ₂ O ₃	159,677	821320	97,74	72,13	-12,89	103,70
CaO	56,079	635100	49,63	4,52	-6,95	42,80
CaCO ₃	100,088	1206000	104,50	21,92	-25,94	81,85
MgO	40,304	601240	42,59	7,28	-6,19	37,41
MgCO ₃	84,313	1096210	77,91	57,74	-17,41	75,52
SiO ₂	60,083	911300	46,94	34,31	-11,30	44,48
CO ₂	44,009	393510	44,14	9,04	-8,53	37,13
CO	28,010	110500	28,41	4,10	-0,46	29,15

Определим содержание CaCO₃ и MgCO₃ в сырой руде:

$$CaCO_3\% = 55,30 \frac{100,088}{56,079} = 98,70\%; \quad MgCO_3\% = 0,491 \frac{84,313}{40,304} = 1,03\%.$$

В сумме карбонаты кальция и магния составляют 99,73 %. Удельные теплоты разложения карбонатов (кДж/кг) составляют:

$$q_{CaCO_3} = Q_{CaCO_3(1183)} \frac{1000}{100,088} = -1648,95; \quad q_{MgCO_3} = Q_{MgCO_3(923)} \frac{1000}{84,313} = -1088,56.$$

Эквивалентная теплота разложения q , кДж/кг, зависит от содержания карбонатов в меле, т.е.

$$q = \frac{q_{CaCO_3} CaCO_3 + q_{MgCO_3} MgCO_3}{100}. \quad q = \frac{1648,95 \cdot 98,70 + 1088,56 \cdot 1,03}{100} = 1687,55.$$

В работах [137 – 139] имеются данные по тепловым эффектам разложения кристаллических форм карбонатов кальция и магния, приведенные к температуре $T=298\text{ К}$.

$$Q_{CaCO_3} = -178,03 \text{ кДж/моль}, \quad Q_{MgCO_3} = -109,50 \text{ кДж/моль}.$$

Учитывая поправки на действительные температуры разложения будем иметь:

$$Q_{CaCO_3(1183)} = Q_{CaCO_3} + \Delta Q_{CaCO_3(1183)} = -178,03 + 12,35 = -165,68 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{MgCO_3(923)} = -109,50 + 9,68 = -99,82 \text{ кДж/моль}.$$

В пересчете на 1 кг карбонатов получим:

$$q_{CaCO_3} = -165,68 \frac{1000}{100,088} = -1655,34 \text{ кДж/кг}; \quad q_{MgCO_3} = -99,82 \frac{1000}{84,313} = -1183,92$$

кДж/кг.

С учетом химического состава имеем:

$$q = \frac{1655,34 \cdot 98,70 + 1183,92 \cdot 1,03}{100} = -1695,03 \text{ кДж/кг}.$$

Сравнивая полученное значение $q=1695,03$ кДж/кг, определенное по литературным данным, с величиной $q=1687,55$ кДж/кг, полученной в данной работе, видим достаточно хорошую сходимость величин. Некоторое расхождение в величинах q можно объяснить тем, что расчет проведен по данным для чистых фаз. При этом не учитывались дополнительные энергозатраты на преодоление внутреннего давления в образце, связей между компонентами мела и т.д.

Расчетное количество CO_2 , выделяющегося при разложении карбонатов кальция и магния, составит $43,40 + 0,539 = 43,94\%$.
($98,70 - 55,30 = 43,40$, $1,03 - 0,491 = 0,539$).

В пересчете на 1 кг CO_2 получим:

$$q = \frac{1687,55}{0,4394} = 3840,6 \text{ кДж/кг } CO_2.$$

Разработанный аналитический метод термодинамического расчета удельной теплоты, затрачиваемой на разложение карбонатов, содержащихся в меле,

основан на использовании основных закономерностей химической термодинамики. Он позволил также достаточно точно определить и обосновать оптимальное количество диоксида углерода от разложения карбонатов, выбрасываемого в окружающую среду.

6.2. Влияние предварительной тепловой обработки мела на его свойства

При исследовании изменения условий предварительной тепловой обработки использовались данные дериватографических исследований на образцах из мела с начальной влажностью 17 % имеющих следующий химический состав, %: 55,30 CaO; 0,49 MgO, 0,13 FeO, 0,16 Fe₂O₃; 0,21 Fe_{общ}, 0,17 SiO₂; 0,02 S; 0,03 P (рисунок 6.1).

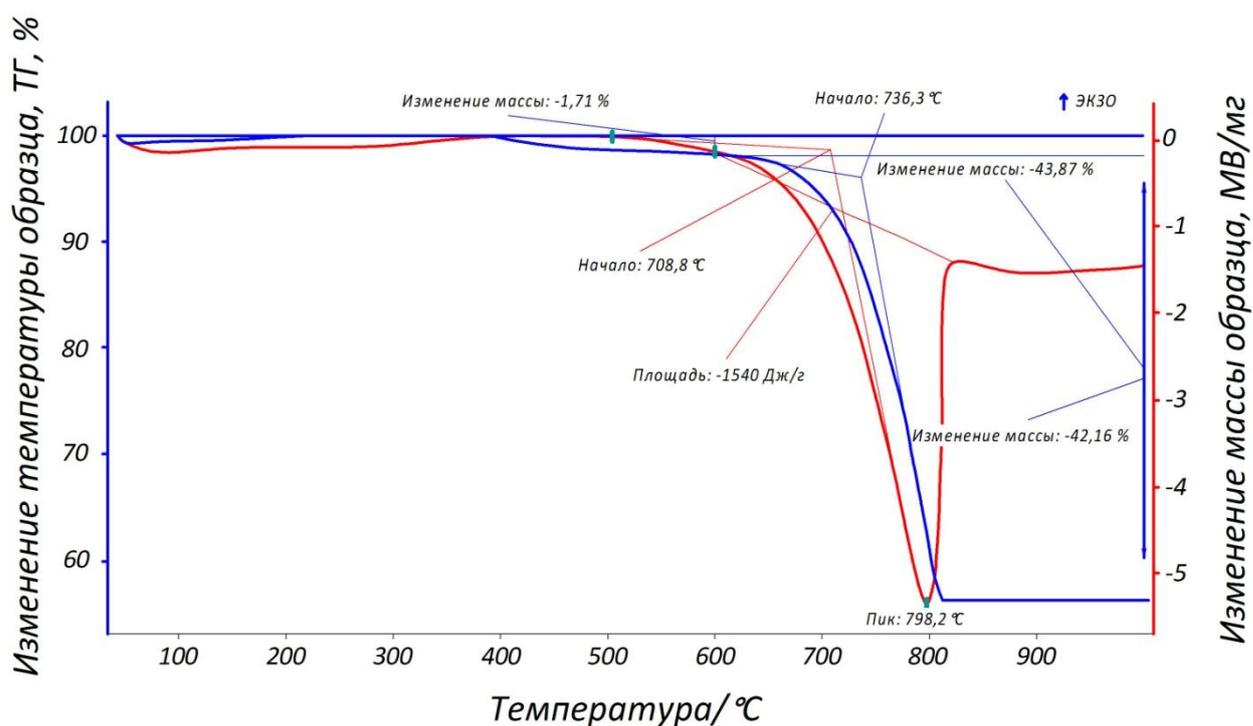


Рисунок 6.1 – Кривые ДСК исходного образца кокса без ДК: 1 – кривая потери массы (TG), 2 – кривая тепловых эффектов (DTA)

Их анализ показал, что процесс интенсивного разложения мела начинает развиваться при температуре 710°C и заканчивается при температуре 800°C. При

этом разложение минеральной основы достигает 44,0 % с образованием свободной извести.

Полученные данные позволили определить температурно-временные условия получения мела с различной степенью завершенности процесса декарбонизации. Это обеспечило возможность подготовить пробы обожженного мела со степенью завершенности процесса обжига 0, 20, 40, 60, 80, 100 %. Для установления изменения активности полученной извести были выполнены исследования по определению суммарного содержания активных оксидов кальция и магния (ГОСТ 22688–77). Установлено, что с увеличением степени декарбонизации исследуемых проб мела содержание активных оксидов кальция и магния непрерывно возрастает, но не превышает 83 %

Для изучения процесса гашения извести проведены исследования, связанные с изменением температуры и времени их гашения (ГОСТ 22688-77). Установлено, что с увеличением степени завершенности процесса декарбонизации время полного гашения меловых проб сокращается, особенно если это изменение происходит до степени обжига ниже 60 %. Получено также, что с увеличением степени завершенности процесса декарбонизации меловых проб их конечная температура гашения непрерывно возрастает, что можно объяснить протеканием реакции образования гидроксида кальция с тепловым эффектом.

По химическому составу меловая порода может быть использована в качестве флюсующей добавки при производстве железорудных окатышей. Для выяснения возможности использования мела как флюсующей добавки были проведены исследования, целью которых было обоснование возможности получения прочных окомкованных материалов с применением мела.

Чтобы исключить влияние особенностей процесса окомкования в качестве исходных образцов использовали брикеты диаметром и высотой 20 мм, состоящие из железорудного концентрата (73 %), молотого известняка (25 %) и бентонита (2 %). При формировании шихты с применением мела его количество соответствовало расчетному количеству известняка для формирования

офлюсованной шихты основностью 1,2. При этом количество мела соответствовало количеству известняка. Полученные брикеты подвергали прессованию на гидравлическом прессе при давлении 1500 Н/см². Состав исходных брикетов и основные результаты исследований в холодном состоянии представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Состав исходных брикетов и результаты испытаний

№ серии опытов	Содержание концентрата, %	Количество и вид флюса	Количество бентонита, %	Количество и вид связки	Прочность на раздавливание, кг/бр	Относит. прочность по отношению к базе, %
1	73	25% сырого известняка	2	-	1,74	100
2	73	25% необж. Мела	2	-	3,50	201
3	73	25% обож. мела со степенью обжига 20%	2	-	5,00	287
4	71	25% необож. мела	2	2% термопласт 5СВ	20,72	1162
5	71	25% обож. Мела	2	2% термопласт 5СВ	18,32	1053
6	71	25% известняка	2	2% термопласт 5СВ	35,46	2038

Из данных таблицы видно, что замена известняка мелом (как необожженным, так и обожженным) сопровождается повышением прочности брикетов. Причем при отсутствии дополнительной связки прочность брикетов с обожженным мелом выше в 2,87 раза их базовой прочности, а необожженной только в 2,01 раза.

Появление дополнительного связующего в виде органической связки типа термопласт 5СВ обеспечивает резкое увеличение прочностных свойств получаемых брикетов. С использованием необожженного мела прочность брикетов возрастает в 11,62 раза по сравнению с прочностью базовых показателей. Применение обожженного мела способствует возрастанию прочности брикетов в 10,53 раза. Использование же органического связующего

типа термопласт 5СВ в количестве 2 % при традиционной технологии приводит к возрастанию прочности сырых окомкованных материалов в 20,38 раза.

Таким образом, использование меловой добавки при офлюсовании железорудных окатышей способствует повышению прочности сырых окомкованных материалов в 2,0 – 2,9 раза. Для существенного (в 10 – 11 раз) повышения прочностных показателей окатышей необходимо использовать органическую добавку в количестве не более 2 %. При этом появляются условия для исключения из состава исходной шихты добавок бентонитовой глины. Присутствие в составе органической добавки углеродсодержащих компонентов на основе органической добавки обеспечивает появление во внутренней структуре окатышей дополнительного источника теплоты, который будет способствовать интенсификации процесса нагрева, как отдельных гранул, так и обжигаемого слоя в целом. Это может привести к сокращению удельного расхода топлива на 1,5 – 2,0 %.

Экспериментальная зависимость изменения прочности брикетов от степени обжига добавок мела и температуры представлена на рисунке 6.2.

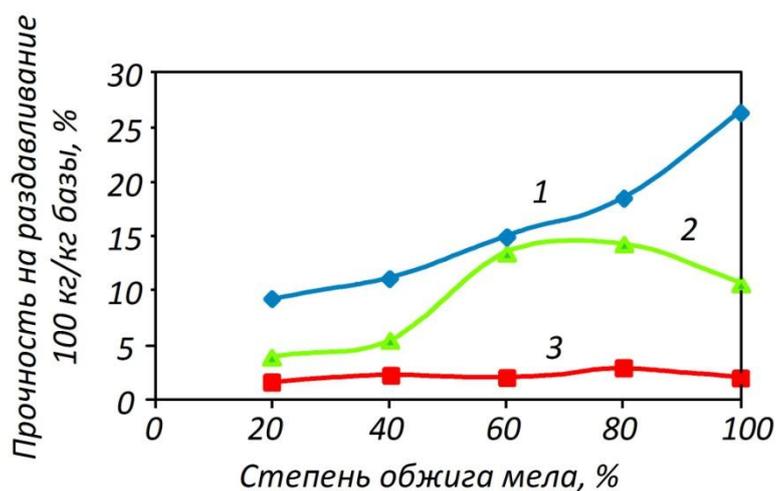


Рисунок 6.2 – Изменение прочности брикетов на раздавливание по отношению к базовой прочности в зависимости от степени обжига, добавок мела и температуры: 1, 2, 3 – соответственно температуры обжига 300, 1100, 1000°С

Ее анализ показал, что при относительно невысоких температурах (до 300°С) прочность брикетов с увеличением степени обжига добавок мела возрастает. Повышение температуры тепловой обработки брикетов до 1000°С

приводит к резкому снижению прочности получаемых брикетов в основном за счет развития процессов повторного разложения карбонатов. Однако уровень прочности всегда оказывался не ниже прочности базовых брикетов.

Было также установлено, что использование органического связующего всегда сопровождается повышением прочности брикетов. Наибольшей прочностью в сыром состоянии будут обладать брикеты на основе известнякового флюса. Использование как сырого, так и обожженного мела обеспечивает повышение прочности брикетов. Повышение температуры тепловой обработки вплоть до 1000°C сопровождается разупрочнением брикетов с уменьшением их прочностных свойств. Уровень прочности на раздавливание находится на уровне брикетов офлюсованных известняком. Дальнейшее повышение температуры тепловой обработки приводит к повышению прочности окомкованных образцов.

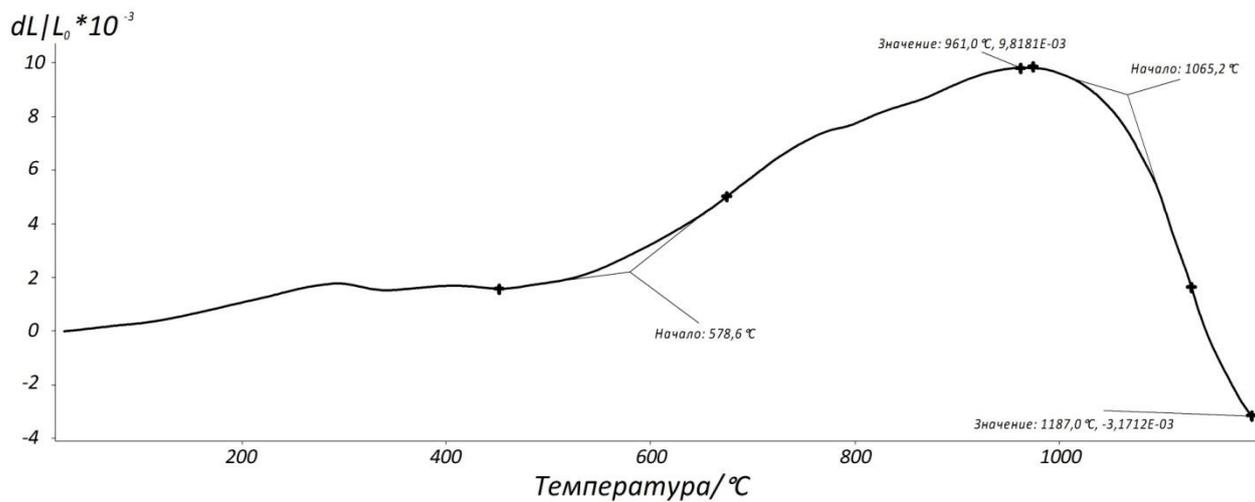
6.3 Особенности уплотнения железорудных материалов с добавками обожженного мела

Условия температурного уплотнения структуры железорудных окатышей изучались с использованием добавок обожженного мела производились на электронном dilatометре. Основные результаты исследований характерных температур уплотнения и значений усадки образцов с добавками мела, имеющими различную степень обжига, представлены в таблице 6.4.

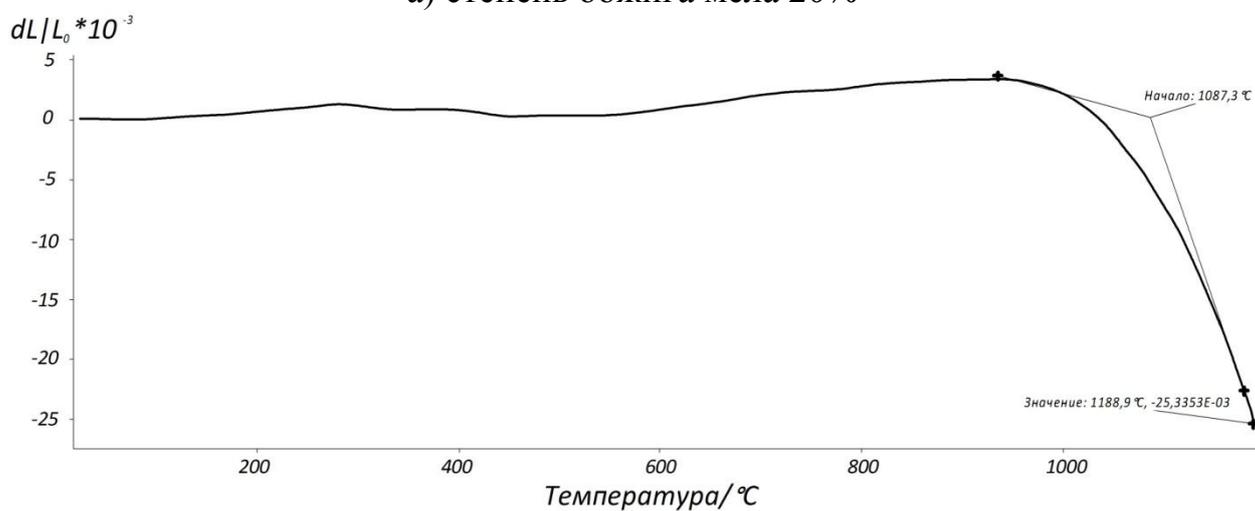
На рисунке 6.3 представлены экспериментальные dilatограммы обжига экспериментальных железорудных образцов с добавками мела различной степени обжига. Анализ представленных экспериментальных данных показывает, что при низкой степени обжига мела (не более 20%) процесс нагрева образцов сопровождается первоначально их расширением как явление, характерное для любых твердых тел.

Таблица 6.4 – Характеристики процесса уплотнения железорудных образцов с мелом различной степени обжига

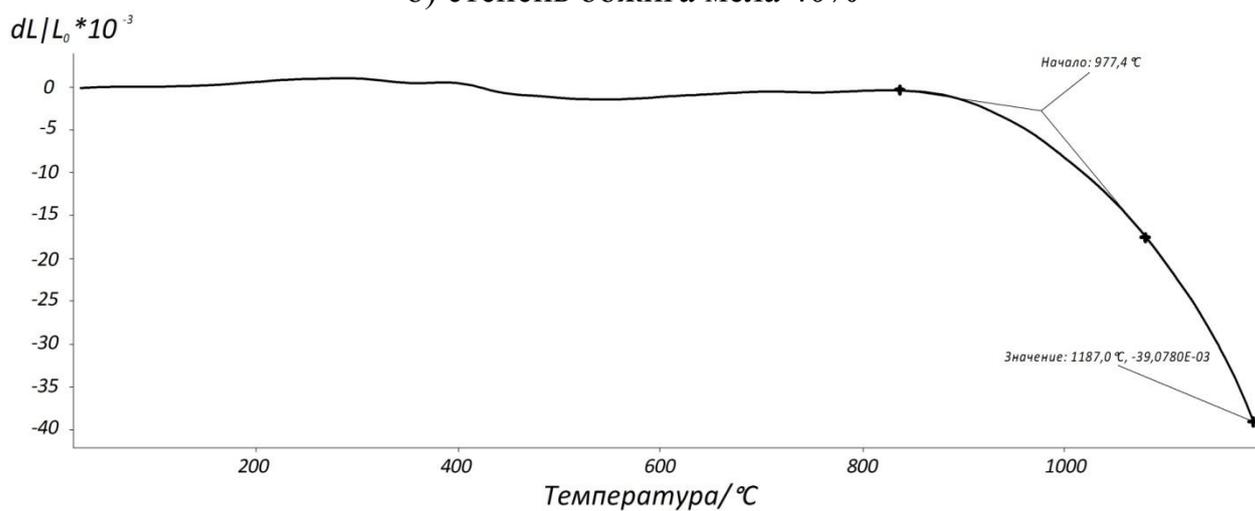
Степень обжига мела, %	Тем-ра начала усадочных явлений, °С	Усадка, %	Тем-ра конца усадочных явлений, °С	Усадка, %	Тем-ра начала спекания, °С	Усадка, %	Тем-ра интенсивного твердофазного спекания, °С	Усадка, %	Тем-ра начала образования жидкой фазы, °С	Усадка, %	Тем-ра интенсивного жидкофазного спекания, °С	Усадка, %
20	277	1,71	569	1,71	956	9,43	1030	9,43	1108	5,71	1187	0,86
40	288	1,04	544	1,03	944	3,44	1024	3,44	1160	14,94	1190	-24,63
60	361	0,96	492	-5	838	-4,17	908	-4,17	1115	-20,83	1187	-40
80	415	1	477	-1,63	969	5	1061	5	1161	-4,33	1189	-10
100	414	0	464	-6	721	-257	993	-2,57	1101	-13	1190	-



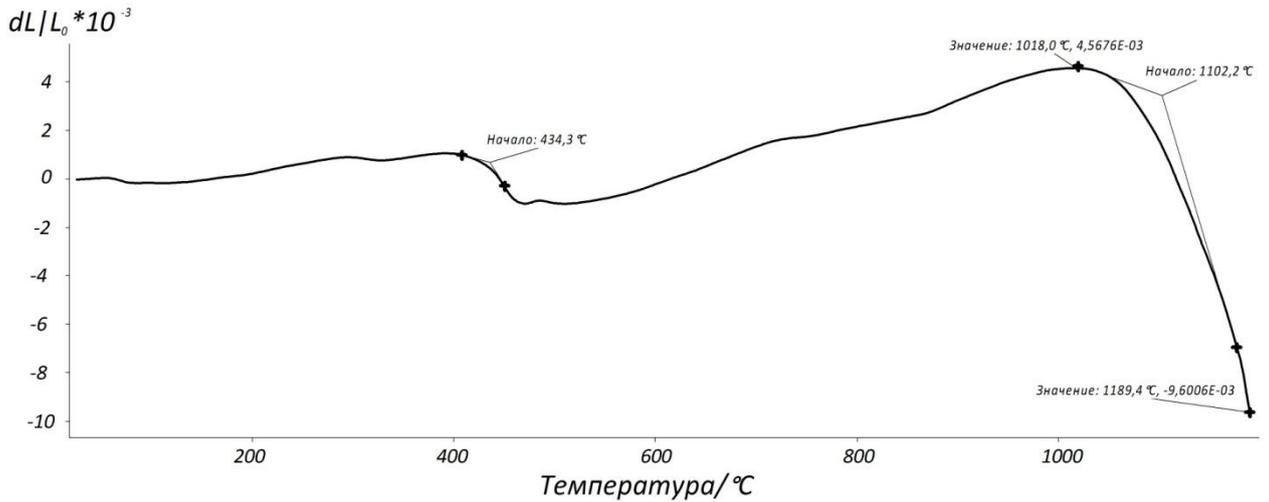
а) степень обжига мела 20%



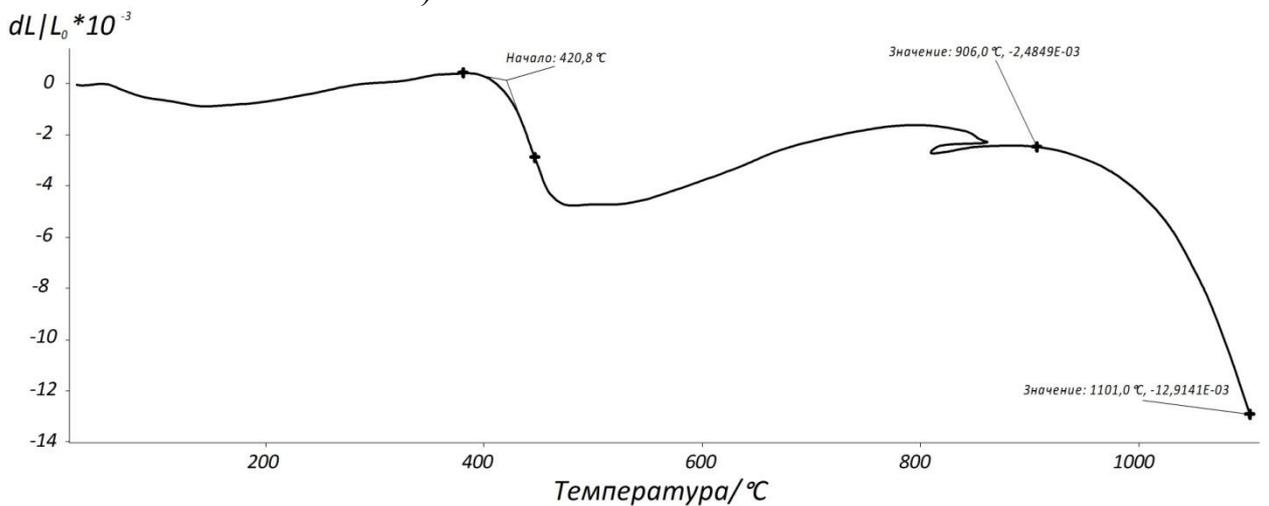
б) степень обжига мела 40%



в) степень обжига мела 60%



г) степень обжига мела 80%



д) степень обжига мела 100%

Рисунок 6.3 – Дилатогаммы нагрева железорудных образцов с добавками мела различной степени обжига

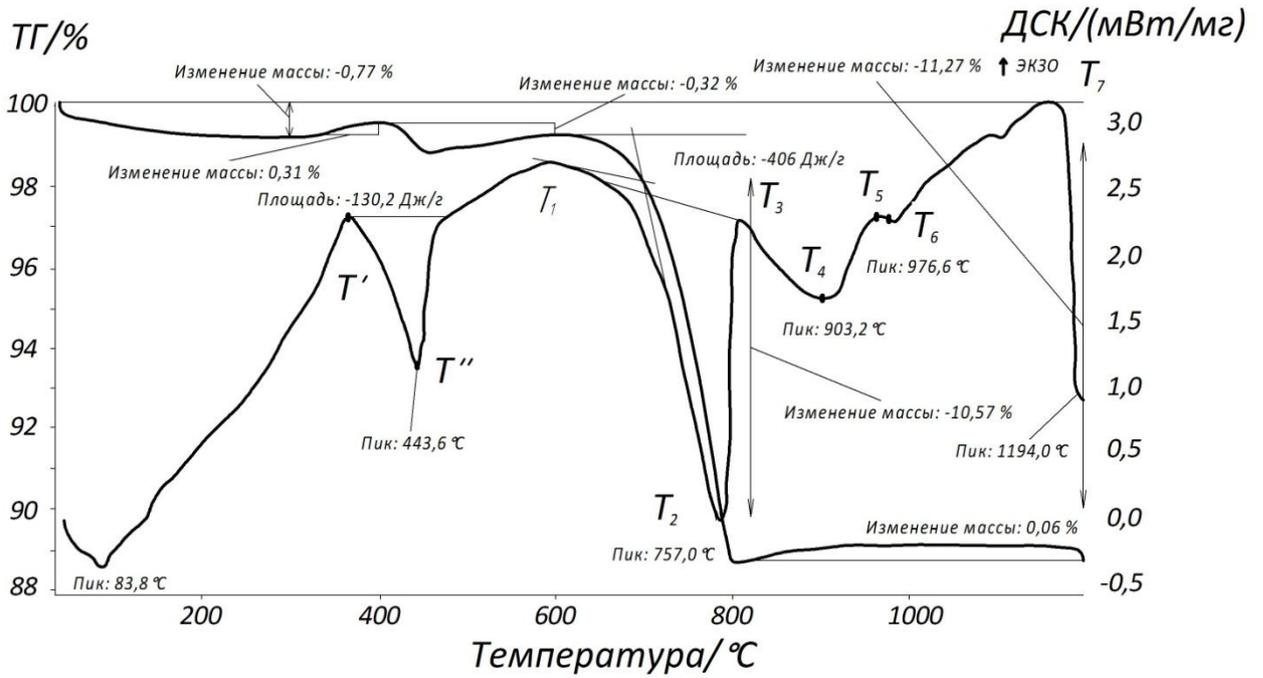
Установлено, что при температурах 500 – 600°C в структуре обжигаемых образцов начинают интенсивно развиваться явления термического разложения недообожженной части мела. При высокой степени обжига мела (более 60 %) при температурах порядка 415°C начинают развиваться дополнительные уплотнительные явления, связанные с разложением имеющегося в составе брикетов гидрата оксида кальция. Эти явления в значительной степени завершаются при температурах 460 – 470°C. развитие этих явлений может послужить основанием для низкотемпературного уплотнения окатышей с применением мела повышенной степени обжига.

При температурах 945°C в структуре нагреваемых материалов начинают протекать процессы усадки, связанные с уплотнением их структуры в результате

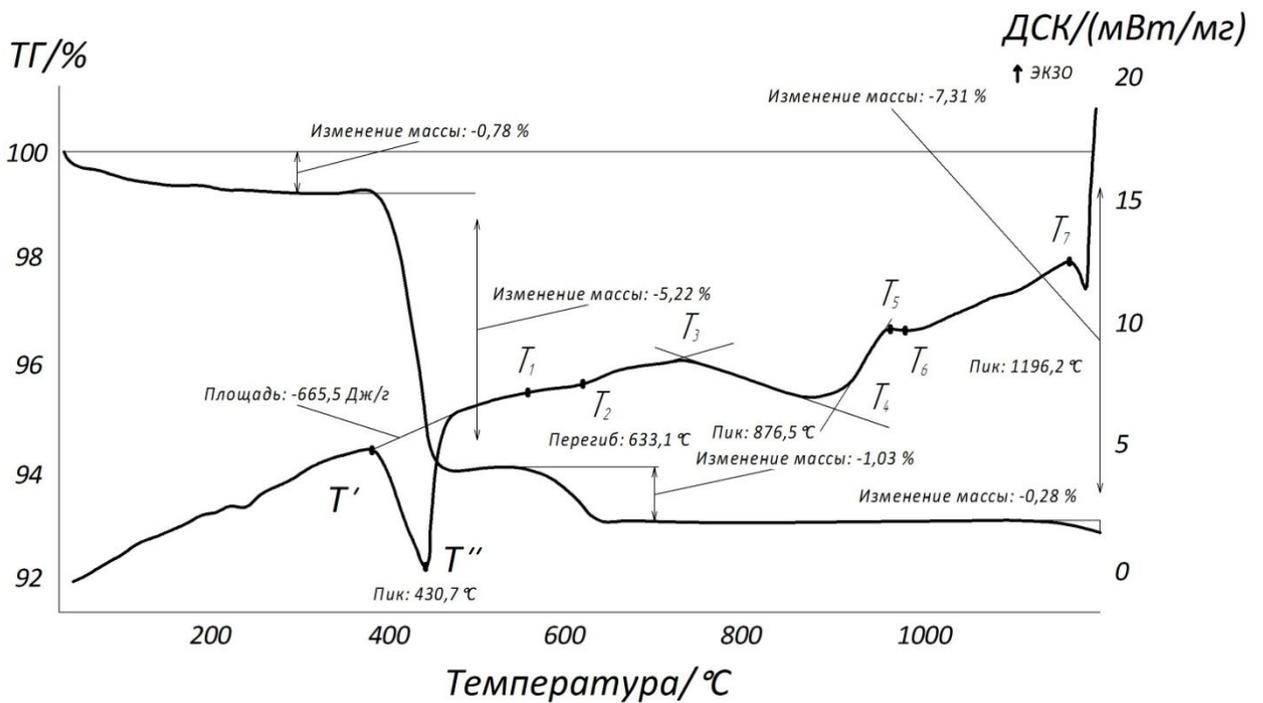
возникающих механических напряжений. При температурах порядка 1030°С в структуре образцов начинают интенсивно развиваться процессы твердофазного спекания, которые значительно ускоряются при температурах начала образования жидкой фазы (1110°С). Последовательное увеличение массы расплава в структуре образцов (больше 20 – 25 %) при температурах вблизи 1190°С происходит возникновение значительной усадке образцов. При дальнейшем нагреве начинается процесс расплавления материалов с образованием повышенного количества жидкой фазы и разрушением структуры слоя.

6.4. Закономерности изменения тепловых процессов при нагреве железорудных образцов с добавками обожженного мела

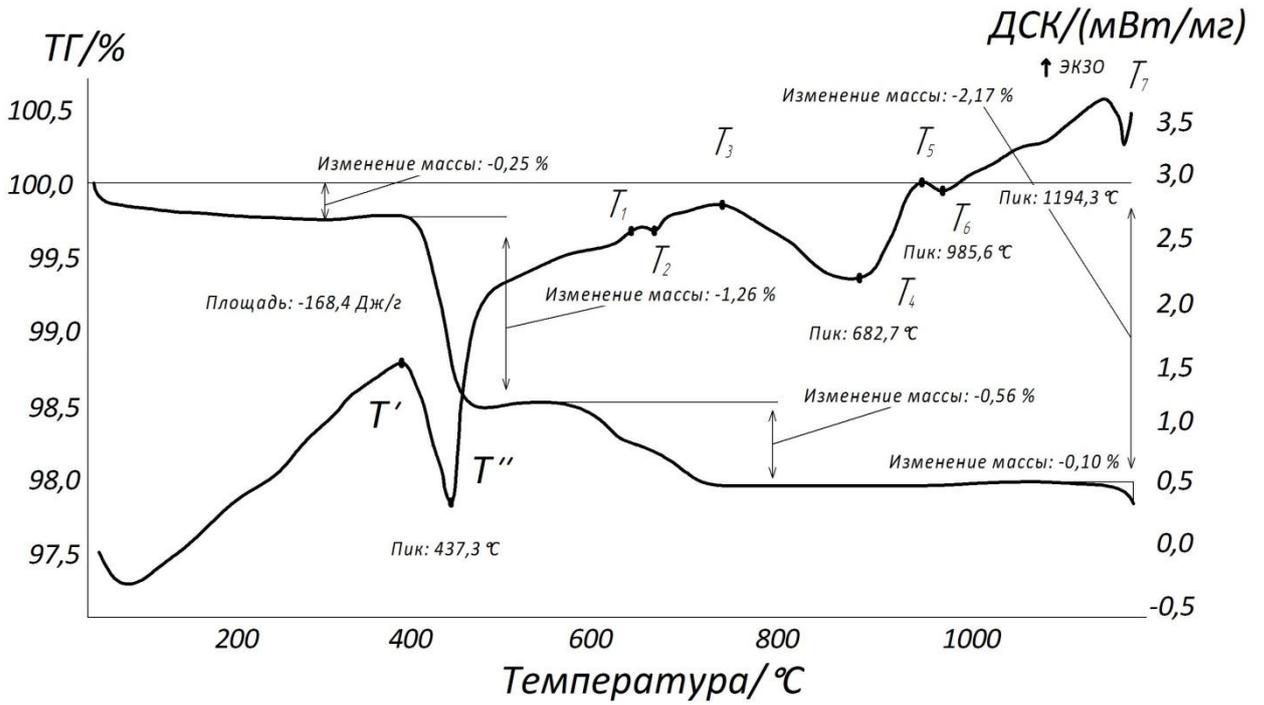
Исследование закономерностей изменения массы и тепловых эффектов при нагреве железорудных материалов офлюсованных мелом с различной степенью обжига производились термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH) с использованием программных пакетов Proteus Analysis 5.2 и Thermokinetics 3.1 Netzsch© на основе анализа их дериватограмм. Эти данные для офлюсованных железорудных шихт с добавками мела различной степени обжига представлены на рисунке 6.4.



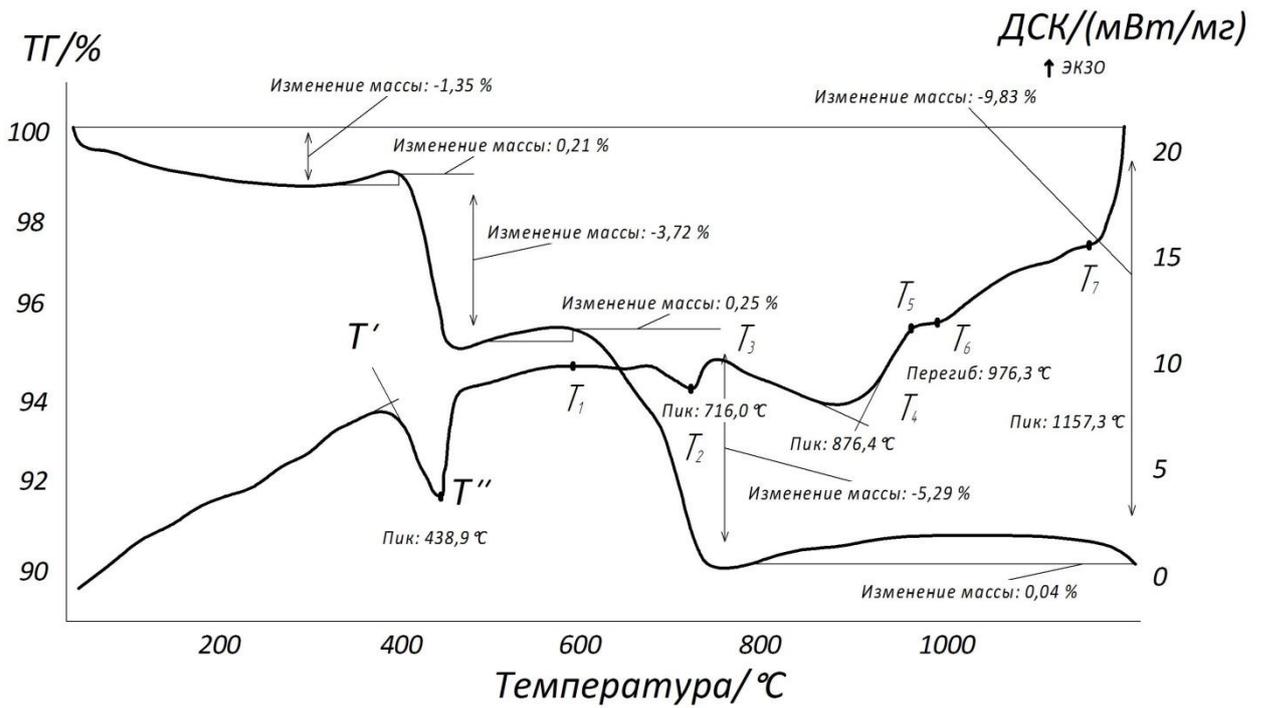
а) степень обжига мела 20%



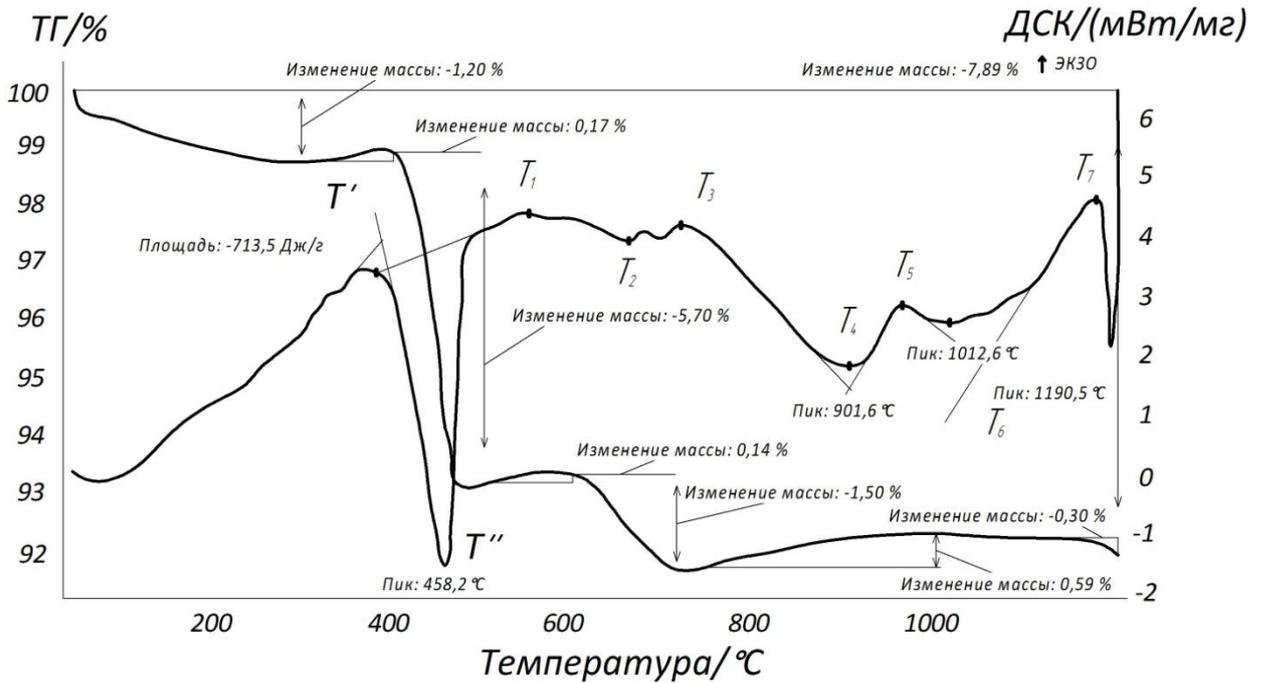
б) степень обжига мела 40%



в) степень обжига мела 60%



г) степень обжига мела 80%



д) степень обжига мела 100%

Рисунок 6.4 – Изменение кривых сканирующей калориметрии железорудных образцов с добавками обожженного мела различной степени обжига

Представленные кривые определяют изменение массы образца и термографической кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которая показывает пределы изменения тепловых процессов при непрерывном нагреве экспериментальных образцов с постоянной скоростью 5град./мин.

Анализ кривой ДСК нагрева железорудных образцов с добавками обожженного мела позволяет выделить несколько характерных температурных периодов, определяющих развитие эндо- и экзотермических процессов. В низкотемпературной области тепловой обработки увеличение температуры нагрева приводит к повышению теплосодержания образца, а в районе температур около $T' = 375^\circ\text{C}$ в структуре нагреваемых материалов начинают развиваться процессы разложения гидрата окиси кальция, которые протекают со значительным поглощением теплоты. При температурах около 446°C эти процессы замедляются, а при температурах $T'' = 483^\circ\text{C}$ прекращаются. Дальнейшее повышение внешней температуры нагрева приводит к повышению теплосодержания образцов.

При температурах около $T_1=592^{\circ}\text{C}$ в структуре нагреваемых образцов начинают происходить процессы повторного разложения остаточных карбонатов. Их развитие связано с поглощением теплоты.

При температурах около $T_2=752^{\circ}\text{C}$ начинают развиваться процессы уплотнения внутренней структуры образцов, а при температуре около $T_3=817^{\circ}\text{C}$ начинают развиваться процессы формирования ферритов кальция, протекающих с поглощением теплоты. Их развитие замедляется при температурах около $T_4=908^{\circ}\text{C}$ – температуре начала образования жидкой фазы. Завершение этих процессов будет иметь место при температурах около $T_5=967^{\circ}\text{C}$. Выше этой температуры в структуре нагреваемых образцов начинают развиваться процессы образования жидкой фазы в основном по периферии отдельных частиц, который заканчивается при температурах около $T_6=992^{\circ}\text{C}$.

При температурах около $T_7=1175^{\circ}\text{C}$ в структуре образцов образуются достаточное (более 20-25%) количество жидкой фазы, которая способствует уплотнению обжигаемых материалов и их расплавлению.

Основные результаты исследований при различных степенях обжига мела представлены в таблице 6.5.

В соответствие с результатами исследований было установлено, что увеличение степени обжига мела приводит к повышению температуры начала разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, находящейся в составе исходных материалов. Температура же окончания этого процесса имеет минимальное значение при степени обжига мела около 70%.

Анализ закономерностей изменения массы показал, что увеличение степени обжига мела слабо влияют на изменение массы железорудных образцов при температуре начала разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При температурах завершенности этого процесса изменение массы железорудных образцов с увеличением степени обжига мела возрастает.

Таким образом, увеличение степени обжига мела способствует повышению глубины развития процессов разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и обеспечивает условия для упрочнения образцов на низкотемпературной стадии.

Таблица 6.5 – Результаты исследований дифференциальной сканирующей калориметрии

Степень обжига мела, %	T', °C	Изм. Массы, %	T'', °C	Изм. Массы, %	T ₁ , °C	Изм. Массы, %	T ₂ , °C	Изм. Массы, %	T ₃ , °C	Изм. Массы, %	T ₄ , °C	Изм. Массы, %	T ₅ , °C	Изм. Массы, %	T ₆ , °C	Изм. Массы, %	T ₇ , °C	Изм. Массы, %
20	375	0,75	483	1,09	592	1,45	792	10,36	817	11,45	908	11,09	967	11,09	992	11,11	1175	0
40	375	0,86	483	614	558	6,14	617	7,14	725	7,29	900	7,36	967	7,36	983	7,36	1167	7,36
60	375	0,20	475	1,5	633	1,75	658	1,8	725	2,0	883	2,0	950	2,0	975	2,0	1150	2,1
80	383	1,0	458	4,83	589	4,5	717	9,33	742	9,83	900	9,5	967	9,5	983	9,5	1158	9,5
100	392	0,88	492	6,37	550	6,31	667	7,38	725	7,88	908	7,38	967	7,38	1058	7,38	1183	7,38

Температура начала повторного разложения известняка T_1 имеет максимальное значение около 600°C при степени обжига добавок мела около 60%.

Температура начала спекательных процессов с участием жидкой фазы T_2 будет иметь минимальное значение при степени обжига добавок мела около 70%. Температура же начала образования ферритов кальция T_3 будет иметь минимальное значение при степени обжига около 75%.

Рассматривая процесс обжига железорудных образцов при более высоких температурах, следует отметить следующее. Исследование полученных данных показывает, что характерные температуры T_4 и T_5 слабо изменяются от степени обжига мела. Однако, при температуре образования жидкой фазы в достаточном количестве ее значения имеют минимальное значение при степени обжига около 50%, а температура начала интенсивного жидкофазного спекания будет иметь минимальное значение при степени обжига около 60%. Характер изменения массы обжигаемых образцов зависит не только от степени обжига добавок мела, но и от уровня температур их нагрева. Следует отметить, что изменение массы нагреваемых офлюсованных обожженным мелом материалов при температурах начала повторного разложения карбонатов T_1 с ростом степени обжига мела возрастает. Изменение массы образцов при температурах T_2 и T_3 имеют минимальное значение при степени обжига около 60%. При более же высоких температурах характер изменения массы образцов аналогичен и будет определять максимум ее изменения при степени обжига мела около 90%.

Выводы

1. Процесс разложения мела начинает развиваться при температурах выше 709°C и заканчивается уже при температуре около 798°C . При этом

общая глубина разложения минеральной основы достигает 43,87 % с образованием свободной извести.

2. При увеличении степени декарбонизации проб мела содержание активных оксидов Са и Mg непрерывно возрастает. При этом максимальное содержание активных оксидов Са и Mg не превышает 83,28%.

3. С увеличением степени завершенности процесса декарбонизации меловых проб их конечная температура гашения непрерывно возрастает, что связано с реакцией образования гидроксида кальция, протекающего со значительным тепловым эффектом.

4. С увеличением степени завершенности процесса декарбонизации время полного гашения меловых проб сокращается. В наибольшей степени это изменение происходит до степени обжига ниже 60%. Изменяя степень декарбонизации мела, есть возможность изменять активность гашения с быстрогасящейся до среднегасящейся извести.

5. Использование меловой добавки при офлюсовании железорудных окатышей способствует повышению прочности сырых окомкованных материалов в 2,0-2,9 раза. Для существенного (в 10-11 раз) повышения прочностных показателей окатышей необходимо использовать органическую добавку в количестве не более 2%. При этом открываются условия для исключения из состава исходной шихты добавок бентонитовой глины. Присутствие в составе органической добавки углеродсодержащих компонентов обеспечивает появлению во внутренней структуре окатышей дополнительного источника теплоты, которая будет способствовать интенсификации процесса нагрева как отдельных гранул, так и обжигаемого слоя в целом, что может обеспечить увеличение производительности обжиговой машины и сокращение удельного расхода топлива на 1,5-2,0% (по данным предыдущих промышленных испытаний).

6. При относительно невысоких температурах (до 300°C) прочность брикетов с увеличением степени обжига мела возрастает. Повышение температуры тепловой обработки брикетов до 1000°C приводит к резкому

снижению прочности получаемых брикетов в основном за счет развития процессов повторного разложения карбонатов. Однако уровень прочности всегда оказывался не ниже прочности базовых брикетов.

7. Наибольшей прочностью в сыром состоянии будут обладать брикеты на основе известнякового флюса. Использование как сырого, так и обожженного мела обеспечивает повышение прочности брикетов.

8. Повышение температуры тепловой обработки вплоть до температуры 1000°C сопровождается разупрочнением брикетов с уменьшением их прочностных свойств. Уровень прочности на раздавливание находится на уровне брикетов офлюсованных известняком. Дальнейшее повышение температуры тепловой обработки их приводит к повышению прочности окомкованных материалов.

9. При увеличении степени обжига мела уровень температур начала низкотемпературных усадочных явлений возрастает с 280°C при низкой степени обжига и достигает максимального значения уже при степени обжига 80% температуры 415°C . Температура же завершения этого процесса снижается с 570°C при степени обжига 20% до 464°C при степени обжига 100%. Это открывает возможности для получения более прочных окатышей уже на низкотемпературной стадии.

10. На высокотемпературной стадии обжига влияние добавок мела приводит к снижению температур начала спекания с увеличением усадочных явлений. Влияние же добавок мела на последующие стадии уплотнения ограничены.

11. Данные дериватографических исследований показали, что увеличение степени обжига мела приводит к повышению температуры начала разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Температура же окончания этого процесса имеет минимальное значение при степени обжига мела около 70%. Это способствует повышению глубины развития процессов разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и обеспечивает условия для упрочнения образцов на низкотемпературной стадии.

12. Температура начала повторного разложения известняка T_1 имеет максимальное значение около 600°C при степени обжига добавок мела около 60%. Температура начала спекательных процессов T_2 будет иметь минимальное значение при степени обжига добавок мела около 70%, Температура же начала образования ферритов кальция T_3 будет иметь минимальное значение при степени обжига около 75%. Исследование полученных данных показывают, что характерные температуры T_4 и T_5 слабо изменяются от степени обжига мела. Однако при температуре образования жидкой фазы в достаточном количестве ее значения имеют минимальное значение при степени обжига около 50%, а температура начала интенсивного жидкофазного спекания будет иметь минимальное значение при степени обжига около 60%.

13. Изменение массы нагреваемых офлюсованных мелом материалов при температурах начала повторного разложения карбонатов T_1 с ростом степени обжига мела возрастает. Изменение массы образцов при температурах T_2 и T_3 имеют минимальное значение при степени обжига около 60%. При более же высоких температурах характер изменения массы образцов аналогичен и будет определять максимум изменения массы при степени обжига мела около 90%.

14. Технологическое решение по производству офлюсованных окатышей с добавками обожженного мела принято к внедрению на ОАО «Лебединский ГОК».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате теоретических и экспериментальных исследований физико-химических и кинетических закономерностей производства офлюсованных материалов в условиях обжиговой конвейерной машины были установлены следующие выводы.

1. Для снижения отрицательных факторов использования флюсов в доменной печи экономически и технологически целесообразным следует считать производство офлюсованных материалов с использованием карбонатных материалов, на совершенствование которого направлены результаты представленной диссертационной работы.

2. Установленные при изучении кинетики окисления офлюсованных материалов в различных условиях изменения температур и состава газовой фазы особенности изменения степени окисления обжигаемых материалов позволили определить значения энергии активации и константы скорости их преобразований в условиях окислительного обжига. С учетом механизма и особенностей окисления магнетитовой структуры железорудных гранул обоснован вид уравнения кинетики изменения их структуры в условиях плоской диффузии, с точностью 10% описывающих особенности изменения степени окисления близких к условиям обжига на конвейерной обжиговой машине.

3. При исследовании структурных особенностей исходных и обожженных окатышей предложена физическая модель формирования их пористости и извилистости при различных условиях термообработки. Предложено при анализе процесса окисления реальных магнетитовых материалов использовать размер пор, характеристика которых устанавливается с использованием данных гранулометрического состава зерен шихты.

4. Используя результаты исследований кинетики окисления магнетитовых окатышей в изоскоростных условиях обжига, разработана математическая модель изменения монооксида железа при различной последовательности развития физико-химических процессов в условиях обжиговой машины ОК-228. Результаты ее применения к условиям безокислительного обжига показали их сходимость с погрешностью не более 10-15%.

5. Лабораторные и промышленные испытания прочностных, пластических, геометрических свойств железорудных окатышей с использованием существующих на Лебединском ГОКе источников флюсующих добавок позволили установить особенности изменения их свойств на стадиях окомкования, сушки и стадиях упрочнения на обжиговой машине. Было показано, что оптимальной полной заменой известняка в составе шихты является мел с добавками полимерной добавки в количестве до 10 г/т концентрата с возможностью повышения средней пластичности гранул на 14 %, сохранении прежней исходной прочности в сыром, высушенном и обожженном состоянии. Выполненные минералогические исследования структуры обожженных материалов позволили рассмотреть закономерности морфологии гематита, изменения минералогических превращений в структуре офлюсованных материалов, физических свойств окатышей, анализ которых подтвердил выбор вида флюсующих добавок.

6. На примере использования меловых добавок вскрышных пород в условиях Лебединского ГОКа с применением разработанного аналитического метода термодинамического расчета была установлена величина теплового эффекта замены известняка мелом. В лабораторных условиях показана технологическая возможность замены известняка частично обожженным мелом с повышением прочностных показателей окомкованных и обожженных материалов. Исследования дериватографических и дилатометрических исследований обжигаемых материалов позволили выбрать рациональную степень обжига мела около 60%. Предложенное

технологическое решение по использованию частично обожженного мела при производстве флюсованных материалов принято к внедрению на ОАО «Лебединский ГОК».

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

После изучения механизма и особенностей окисления магнетитовой структуры железорудных окатышей обосновано уравнение кинетики изменения структуры железорудных окатышей для условий близких к промышленным. Требуется доработать уравнение для условий обжиговых машин большей производительности.

По итогам исследований предложен способ использования меловой вскрыши вместо известняка в качестве флюсующей добавки при производстве железорудных окатышей. Определена оптимальная степень обжига мела. Необходимо подробно проработать аппаратурно-технологическую схему подготовки мела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярошенко, Ю. Г. Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии черной металлургии : учебное пособие / Ю. Г. Ярошенко, Я. М. Гордон, И. Ю. Ходоровская; под ред. Ю. Г. Ярошенко. – Екатеринбург : ООО «УИПЦ», 2012. – 670 с.
2. Ширяев, П. А. Металлургическая и экономическая оценка железорудной базы СССР. – М. : Металлургия, 1978. – 232 с.
3. Коротич, В. И. Теоретические основы окускования металлургического сырья. Агломерация : учебное пособие / В. И. Коротич, Ю. А. Фролов, Л. И. Каплун. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 417 с.
4. Воскобойников, В. Г. Поведение серы в доменной плавке и пути снижения серы в чугуне / В. Г. Воскобойников // Сталь. – 1955. – № 7. – С. 583 – 591.
5. Остроухов, М. Я. Процесс шлакообразования в доменной печи / М. Я. Остроухов. – М.: ГНТИЧЦМ, 1963. – 226 с.
6. Лычев, А. В. Физико-химические основы доменного процесса : учебное пособие / А. В. Лычев, В. Н. Андронов. – СПб : Политехн. Ун-т. – 57 с.
7. Стефанович, Н. А. Анализ хода доменного процесса / Н. А. Стефанович. – Свердловск : Metallurgizdat, 1960. – 286 с.
8. Рамм, А. Н. Современный доменный процесс / А. Н. Рамм. – М. : Metallurgiya, 1980. – 304 с.
9. Любан, А. П. Анализ явлений доменного процесса / А. П. Любан. – М. : Metallurgizdat, 1962. – 362 с.
10. Таваровский, И. Г. Анализ показателей и процессов в доменной печи / И. Г. Таваровский, В. П. Севернюк, В. П. Лялюк. – Днепропетровск: Пороги, 2000. – 420 с.
11. Балон, И. Д. Фазовые превращения материалов при доменной плавке / И. Д. Балон, И. З. Буклин, В. Н. Муравьев, Ю. Ф. Никулин. – М. : Metallurgiya, 1984. – 152 с.

12. Вегман, Е. Ф. Доменное производство / Под ред. Е. Ф. Вегмана. – М. : Metallurgizdat, 1963. – 496 с.
13. Новожилов, М. Г. Качество рудного сырья черной металлургии / М. Г. Новожилов, Я. Ш. Ройзен, А. М. Эрперт. – М. : Недра, 1977. – 415 с.
14. Пузанов, В. П. Введение в технологию металлургического структурообразования. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 501 с.
15. Малышева, Т. Я. Железородное сырье: упрочнение при термообработке / Т. Я. Малышева. – М. : Наука, 1988. – 199 с.
16. Савицкая, Л. И. Влияние состава аглошихты на технологию спекания и качество агломерата // Подготовка сырьевых материалов к металлургическому переделу и производство чугуна: обзорная информация ин-та «Черметинформация». – 1983. – вып. 1. – 30 с.
17. Пузанов, В. П. Структурообразование из мелких материалов с участием жидких фаз / В. П. Пузанов, В. А. Кобелев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 272 с.
18. Busby, N. J. Фундаментальные исследования фазового состава и структуры агломерата с целью оптимизации его металлургических свойств / N. J. Busby, T. A. Fray // Pyromet. – 1987. – Sump, L., 21-23 Sept., L. – P.141-166.
19. Gerbe, J. L. Добавка извести при агломерации / J. L. Gerbe, F. Temoin // Rev.met (Франция). – 1980. – Т.77, № 8-9. – С. 665 – 674.
20. Sakamoto, N. Получение высококачественного агломерата для доменной печи / N. Sakamoto, H. Noda, Y. Iwata и др. // Тэцу то хаганэ; J. Iron and Steel Inst. Jap. – 1987. – Т.73, № 11. – С.1504 – 1511.
21. Миллер, Я. В. Технология получения агломерата высокой основности / Я. В. Миллер // Сталь. – 1961. – № 3. – С.197 – 200.
22. Утков, В. А. Высокоосновные агломераты / В. А. Утков. – М. : Металлургия, 1977. – 156 с.
23. Хохлов, Д.Г. Офлюсованный агломерат с повышенным содержанием магнезии / Д. Г. Хохлов // Металлург. – 1961. – Т1. – С. 4 – 5.

24. Тулин, Н. А. Опытная плавка окатышей ССГОК в доменной печи Челябинского металлургического завода / Н. А. Тулин, Л. Я. Гаврилюк, П. Г. Лукин и др. // Сталь. – 1972. – №8. – С. 691 – 693.
25. Гаврилюк, Л. Я. Техничко-экономические показатели доменной плавки железорудных окатышей ССГОКа / Л. Я. Гаврилюк, В. П. Братченко, Н. Н. Бабарыкин и др. // Сталь. – 1972. – №8. – С. 693 – 697.
26. Данишевский, Я. И. Использование таконитовых окатышей в доменных печах / Я. И. Данишевский // Бюл. Черные металлы. – 1961. – № 24. – С. 33 – 42.
27. Olt, T.E. Blast-furnace performance using iron ore pellets // J. Iron and Steel Inst. – 1962. – № 18. – P. 87 – 95.
28. Петерсон, У. Повышение производительности доменных печей путем ввода в шихту окатышей / У. Петерсон, Г. Кальхофер, А. Зенд // Черные металлы. – 1963. – № 23. С. 16 – 21.
29. Smedstan, I. A. Pellets for the blast furnace: A. European viewpoint // J. Metals. – 1965. – Vol. 17, № 5. – P. 465 – 472.
30. Гольдман, Г. Д. Использование окатышей в доменной плавке за рубежом / Г. Д. Гольдман // Черметинформация. – 1963. – Сер.3, № 17. – С. 2 – 15.
31. Бабарыкин, Н. Н. Использование офлюсованных окатышей для выплавки чугуна на ММК / Н. Н. Бабарыкин, Г. В. Горбунов, Б. А. Марсуверский // Черметинформация. – 1980. – Сер. 4, №2. – С. 19.
32. Poos, A. Operation of an experimental furnace with pellet and sinter burdens / A. Poos, R. Balon // J. Metals. – 1967. – Vol. 19, № 6. – P. 93 – 100.
33. Зезд, А. Новые направления развития доменного производства в США и Канаде / А. Зезд // Черные металлы. – 1969. – № 17. – С. 32 – 37.
34. Воловик, Г. А. Об эффективности использования доменной плавки различных железорудных материалов / Г. А. Воловик, Н. А. Гладков, В. Х. Каплан и др. // Сталь. – 1982. – № 11. С. 7 – 10.
35. Hill, J. B. Blast furnace results with pellet and Sinter burdens / J. B. Hill, H. Erstei. // Blast Furnace. Coheed and Raw Mater Comm. Iron and Steell DiV

Metallurg. Soc. Amer. Inst. Miling, Metallurg and Petrol. Engrs. – 1959. – Vol. 18. – P. 177 – 181.

36. Левин, Л. Я. Состояние и пути повышения эффективности доменной плавки / Л. Я. Левин, Ю. С. Павлюк, А. В. Фофанов и др. // Черметинформация. – 1974. – Сер. 4, № 2. – С. 59.

37. Еремеева, К. Н. Работа различных установок для обжига окатышей и опыт выплавки чугуна из агломерата, неофлюсованных и офлюсованных окатышей на заводе Надахаме (Япония) / К. Н. Еремеева // Черметинформация. – 1967. – Сер. 4, № 15. – С. 8.

38. Фудзи, С. О производстве и применении в доменных печах полностью офлюсованных окатышей / С. Фудзи, С. Тамура. Тэцу то хаганэ // Экспресс-информация. Черная металлургия. – 1968. – Т. 54, №12. – С. 242 – 259.

39. Плискановский, С. Т. Работа доменных печей с применением окатышей ЦГОКа / С. Т. Плискановский, А. А. Шокул, Д. В. Гулыга // Металлург. – 1971. – № 12. – С.4 – 6.

40. Яковлев, Ю. В. Опыт применения окатышей для выплавки чугуна на ММК в 1965-1980 гг. / Ю. В. Яковлев, Н. Н. Бабарыкин, Б. А. Марсуверский // Сталь. – 1982. – № 1. – С. 4 – 10.

41. Копырин, И. А. Проблемы производства и использования железорудных окатышей / И. А. Копырин, Н. И. Мещеряков, А. П. Петухов и др. // Бюл. Черные металлы. – 1976. № 11. С. 11 – 27.

42. Похвиснев, А. И. Анализ работы доменных печей на различной шихте / А. И. Похвиснев, А. Е. Пареньков, Ю. С. Юсфин и др. // Изв. Вузов. ЧМ. Сообщ. 1. – 1971. – № 9. С. 28 – 32. Сообщ. 2. – 1972. – №3. – С.35 – 39.

43. Буклан, И. З. Исследование физико-химических свойств окатышей Warf и работа доменных печей с применением их в шихте / И. З. Буклан, В. Н. Андронов, И. Д. Балон и др. // Металлургия. Сб. трудов ДонНИИЧМ. – 1970. – №18. – С. 81 – 91.

44. Жеребин, Б. И. Эффективность применения окатышей в доменной плавке / Б. И. Жеребин, А. Е. Пареньков, А. Н. Никитин и др. // Бюл. Черная металлургия. – 1976. – № 8. С. 28 – 29.
45. Уббелоде, А. Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббелоде. Перевод с англ. В. А. Польского. Под ред. Чл. корр. АН УССР Ю. Н. Тарана. – М. : Металлургия, 1982. – 376 с.
46. Кисин, Д. А. Механизм минералообразования при спекании офлюсованного агломерата / Д. А. Кисин, Т. И. Литвинова // Сталь. – 1960. – № 5. – С. 397 – 403.
47. Кашин, В. В. Влияние содержания закиси железа и серы в агломерате на технико-экономические показатели работы доменных печей / В. В. Кашин, В. Х. Вакуленко, Л. Б. Соловьев и др. // Черная металлургия. – 1986. – № 6. – С. 44 – 46.
48. Аксенова, Г. Я. Исследование процесса окисления магнетита при обжиге окатышей / Г. Я. Аксенова, В. В. Зуев, Ю. А. Берман // Обогащение руд. – 1979. – № 5. С. 3 – 10.
49. Евстюгин, С. Н. Спекание железорудных материалов в неизотермических условиях / С. Н. Евстюгин, Л. Ф. Алексеев, В. А. Горбачев и др. // Изв. Вузов. ЧМ. – 1981. – № 2. – С. 21 – 24.
50. Буткарев, А. П. Теплотехника процессов окускования и обжига металлургического сырья / А. П. Буткарев, Г. М. Майзель, С. Г. Братчиков и др. // Сб. науч. Свердловск: Тр. ВНИИМТ МЧМ СССР. – 1971. – № 25. – С. 107 – 111.
51. Боковиков, Б. А. Связь пористой структуры железорудных окатышей с параметрами металлизации. Сообщ. 1. / Б. А. Боковиков, В. А. Гоголев, Г. М. Майзель и др. // Изв. вузов. ЧМ. – 1978. – №10. – С.36 – 39.
52. Спектор, А. Н. Влияние режима обжига окатышей на их металлургические свойства / А. Н. Спектор, А. Н. Пыриков // Бюл. ЦНИИ ЧМ. – 1969. – № 9. С. 28 – 30.

53. Абзалов, В. М. Оптимизация режима термообработки окатышей повышенной основности на ССГПО / В. М. Абзалов, В. Д. Урин, А. А. Ключин и др. // Сталь. – 1987. – №11. – С. 14 – 16.
54. Авдони́на, М. П. Исследование минералообразования при окислительном обжига окатышей ССГОКа / М. П. Авдони́на, Б. П. Юрьев, С. Г. Братчиков // Сталь. – 1973. – № 4. – С.98 – 103.
55. Дрожилов, Л. А. Тенденции развития производства высококачественных окатышей / Л. А. Дрожилов, Г. В. Губин, Ф. М. Журавлев // Сталь. – 1978. – № 2. – С.102 – 107.
56. Дрожилов, Л. А. Влияние основности окатышей с различным количеством пустой породы на их металлургические свойства / Л. А. Дрожилов, Ф. М. Журавлев, А. В. Мерлин и др. // Сталь. – 1975. – № 6. С. 676 – 679.
57. Малышева, Т. Я. Процессы формирования при обжиге и разупрочнения при восстановлении офлюсованных окатышей их шихт с различным содержанием кремнезема / Т. Я. Малышева, А. М. Чернышев, Ф. М. Журавлев и др. // Сталь. – 1972. – № 6. – С. 485 – 488.
58. Малышева, Т. Я. Сравнительное изучение особенностей механизма формирования офлюсованных и неофлюсованных окатышей / Т. Я. Малышева, А. М. Чернышев // Сталь. – 1974. – № 5. С. 392 – 394.
59. Некрасов, З. И. Пути получения окатышей, не разрушающихся в процессе восстановительно-тепловой обработки / З. И. Некрасов, Г. М. Дроздов, Н. А. Гладков и др. // Сталь. – 1975. – №10. – С. 876 – 881.
60. Похвиснев, А. Н. Влияние состава и физической структуры на восстановимость железорудных окатышей / А. Н. Похвиснев, Ю. С. Юсфин, Н. Ф. Павков и др. // Изв. вузов. ЧМ. – 1976. – № 9. – С. 37 – 41.
61. Некрасов, З. И. О природе шлаковой связки железорудных окатышей / З. И. Некрасов, Г. М. Дроздов, Ю. С. Шмелев и др. // Сталь. – 1978. – № 8. С. 688 – 695.

62. Канфер, В. Д. Влияние структуры железорудных окатышей на изменение их прочности при восстановлении / В. Д. Канфер, Г. А. Бачина, В. Н. Андронов и др. // Сталь. – 1977. – № 7. – С. 778 – 782.
63. Буткарев, А. П. К вопросу о предельных скоростях охлаждения однофазных и двухфазных окатышей / А. П. Буткарев, В. А. Горбачев, Г. М. Майзель и др. // Изв. вузов. ЧМ. Сообщ. 1. – 1978. – № 10. – С. 36 – 39. Сообщ. 2. – 1979. – № 2. – С. 21 – 24.
64. Васильев, Г. С. Влияние магнезии на процесс спекания брикетов из железорудной агломерационной шихты в окислительной атмосфере / Г. С. Васильев, Г. Г. Ефименко, Д. А. Ковалев и др. // Изв. вузов. ЧМ. – 1971. – № 6. С. 23 – 30.
65. Копырин, И. А. Особенности восстановления окатышей ССГОКа, офлюсованных доломитом / Г. М. Копырин, И. Ф. Граур // Изв. вузов. ЧМ. – 1978. – № 9. – С. 18 – 20.
66. Похвиснев, А. Н. Получение прочных при восстановлении окатышей из богатых железорудных концентратов / А. Н. Похвиснев, Н. Ф. Пашков // Изв. вузов. ЧМ. – 1976. – № 9. – С. 30 – 32.
67. Юсфин, Ю. С. О природе упрочнения окатышей / Ю. С. Юсфин, Т. Н. Базилевич // Изв. вузов. ЧМ. – 1968. – № 9. – С. 31 – 34.
68. Бережной, Н. Н. Методы интенсификации процесса термообработки окатышей на конвейерной машине / Н. Н. Бережной, А. В. Петров, Н. В. Воскерчан и др. // Бюл. Черная металлургия. – 1977. – № 6. – С. 36 – 37.
69. Алексеев Л. Ф. Структура и разрушение окатышей при восстановлении / Л. Ф. Алексеев, В. А. Горбачев, Д. З. Кулинов и др. – М. : Наука, 1983. – 79 с.
70. Юсфин, Ю. С. Обжиг железорудных окатышей / Ю. С. Юсфин, Т. Н. Базилевич. – М. : Металлургия, 1973. – 272 с.
71. Копырин, И. А. Влияние температуры обжига на металлургические свойства окатышей из магнетитовых концентратов / И. А. Копырин, А. С. Абросимов, Е. П. Нестеров и др. // Изв. вузов. ЧМ. – 1986. – № 6. – С. 68 – 72.

72. Паталах, А. А. Обжиг окатышей вдуванием в слой измельченного угля / А. А. Паталах, Н. Н. Бережной, С. И. Филоненко // Сталь. – 1984. – № 10. С. 8 – 12.
73. Худорожков И. П. А. С. 517635 (СССР). Способ обжига железорудных окатышей / И. П. Худорожков, Г. М. Майзель, С. В. Базилевич и др. // ВНИИ металлургической теплотехники, Нижне-Тагильский металлургический комбинат, Качканарский ГОК. Б.И. – 1976. – № 22.
74. Майзель, Г. М. Обжиг окатышей на машинах конвейерного типа: обзорная информация / Г. М. Майзель, Ф. М. Журавлев, И. П. Худорожков // Черметинформация. – 1975. – Сер. 3, № 1. – С.18.
75. Майзель, Г. М. Применение интенсивного нагрева окатышей на обжиговых машинах конвейерного типа / Г. М. Майзель, Р. Ф. Кузнецов, В. А. Тверитин и др. // Черметинформация. – 1976. – Сер. 3, № 3. – С. 14.
76. Майзель, Г. М. А.С. 548644 (СССР) Способ загрузки окатышей / Г. М. Майзель, Р. Ф. Кузнецов, С. В. Шаврин и др. // Оpubл. В Б.И. – 1977. – № 8.
77. Найдич, М. И. Прогнозирование надежности работы основного технологического оборудования обжиговых конвейерных машин / М. И. Найдич, В. М. Малкин // Сталь. – 1995. – №4. – С. 15 – 18.
78. Горбачев, В. А. Влияние высоты слоя на качество качканарских окатышей / В. А. Горбачев, В. И. Клейн, С. В. Шаврин и др. // Изв. вузов. ЧМ. – 1984. – № 8. – С.12 – 14.
79. Перешеев, Д. И. Получение окатышей при повышенном давлении / Д. И. Перешеев, Ю. С. Юсфин, Е. Ф. Вегман и др. // Изв. вузов. ЧМ. – 1976. – № 5. С. 31 – 32.
80. Кудрявцев, В. С. Исследование процесса металлизации окатышей на полупромышленной конвейерной машине / В. С. Кудрявцев, С. А. Пчелкин, А. С. Телегин и др. // Бюл. Черная металлургия. – 1971. – № 18. – С.22 – 23.
81. Кудрявцев, В. С. Металлизированные окатыши / В. С. Кудрявцев, С. А. Пчелкин. – М. : Металлургия, 1974. – 136 с.

82. Ефимов, А. Л. Получение прочных при восстановлении рудно-топливных окатышей из качканарского концентрата / А. Л. Ефимов, Л. И. Леонтьев, С. В. Шаврин // Бюл. Черная металлургия. – 1973. – № 8. С. 18 – 20.
83. Похвиснев, А. Н. Спекание рудоугольных окатышей под влиянием жидкой фазы в процессе их металлизации и свойства готового продукта / А. П. Похвиснев, Н. Ф. Пашков, Ю. С. Юсфин и др. // Сталь. – 1972. – № 4. С. 289 – 292.
84. Шлиханов, Т. С. Исследование и освоение процесса восстановления железорудных окатышей газом / Т. С. Шлиханов, В. М. Минкин, В. И. Андриюшин и др. // Сталь. – 1978. – № 12. – С. 1071 – 1072.
85. Пахомов, Е. А. Получение диссоциированных окатышей из качканарского концентрата / Е. А. Пахомов, С. Г. Меламуд, А. М. Дюльдин и др. // Сталь. – 1983. – № 6. – С. 32 – 34.
86. Пашков, Н. Ф. Освоение технологии производства металлизированных железобюститных спеков на конвейерной машине / Н. В. Пашков, Ю. А. Хренов, В. Б. Тихомиров и др. // Сталь. – 1975. – № 1. – С. 6 – 9.
87. Лобанов, В. И. Разработка теплотехнических основ и внедрение комбинированного способа обжига окатышей на конвейерной машине : дис. ... д-ра техн. наук / Лобанов Владимир Иванович. – Свердловск, 1985. – 448 с.
88. Маерчак, Ш. Производство окатышей. Пер. со словац. / Ш. Маерчак – Москва: Металлургия, 1982. – 232 с.
89. Абзалов, В. М. Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей / В. М. Абзалов, В. А. Горбачев, С. Н. Евстюгин, В. И. Клейн, Л. И. Леонтьев, Б. П. Юрьев; под ред. акад. РАН Л. И. Леонтьева. – Екатеринбург: МИЦ, 2015. – 335 с.
90. Юрьев, Б. П. Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей: научная монография / Б. П. Юрьев, Л. Б. Брук, Н. А. Спирин, О. Ю. Шешуков, В. А. Гольцев, О. И. Шевченко, А. А. Метелкин; М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента

России Б.Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018. – 310 с.

91. Юрьев, Б. П. Разработка технологий для производства железорудных окатышей с высокими металлургическими свойствами: научная монография / Б. П. Юрьев, Н. А. Спирин, О. Ю. Шешуков, В. А. Гольцев, О. И. Шевченко, А. А. Метелкин; М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018. – 172 с.

92. Журавлев, Ф. М. Сравнительные металлургические характеристики неофлюсованных и офлюсованных обожженных окатышей из концентратов с разным минеральным составом нерудной части / Ф. М. Журавлев, В. П. Лялюк, А. К. Тараканов, Е. В. Чупринов, И. А. Ляхова // Сталь. – 2016. – № 9. – С. 2 – 9.

93. Yuhua, G. Study on the Production and Metallurgical Properties of Fluxed Pellets with High Hematite Content / G. Yuhua, X. Jun, G. Jianjun, X. Hongjun, Q. Junmao // Metallurgist.– Volume 61, Issue 7-8. – 2017. – P. 638 – 645.

94. Брагин, В. В. Повышение металлургических свойств железорудных окатышей за счет офлюсования их известью / В. В. Брагин, И. С. Берсенов, Г. Г. Бардавелидзе, А. В. Бородин, Н. А. Спирин, С. А. Загайнов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. –2021. – Т. 77. № 1. – С. 11 – 19.

95. Абзалов, В. И. Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей / В. М. Абзалов, В. А. Горбачев, С. Н. Евстюгин и др. Под ред. академика Л. И. Леонтьева. – Екатеринбург: ТОРЭКС, 2012. – 340 с.

96. Братчиков, С. Г. Теплотехника окускования железорудного сырья / С. Г. Братчиков, Ю. А. Берман, Я. Л. Белоцерковский и др. – М. : Металлургия, 1970. – 343 с.

97. Prusti, P. Effect of limestone and dolomite flux on the quality of pellets using high LOI iron ore / P. Prusti, K. Barik, N. Dash, S. K. Biswal, B. C. Meikap // Powder Technology. – 2021. – Volume 379. – P. 154 – 164.
98. Liu, W. -Q. Effect of CaCO₃ decomposition on fluxed pellets strength / W. -Q. Liu, C. -C. Han, J. Li, A. -M. Yang, F. Li, D. -L. Li // Kang T'ieh/Iron and Steel. – 2020. – Volume 55, Issue 12. – P. 18 – 23 and 55.
99. Ijana, M. Effect of adding limestone on the metallurgical properties of iron ore pellets / M. Ijana, A. Kemppainen, T. Paananen, O. Mattila, E. Pisilä, M. Kondrakov, T. Fabritius // International Journal of Mineral Processing. – 2015. – Volume 141. – P. 34 – 43.
100. Тимофеева, А. С. Влияние флюса на упрочнение окатышей в процессе их термической обработки / А. С. Тимофеева, Т. В. Никитченко, В. В. Федина, И. И. Акульшина // Metallurg. – 2017. – № 8. – С. 89 – 91.
101. Тимофеева, А. С. Исследование механизмов упрочнения железорудных окатышей в процессе обжига / А. С. Тимофеева, А. А. Кожухов, Т. В. Никитченко // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2020. – Т. 76. № 11. – С. 1107 – 1112.
102. Майзель, Г.М. Тепловые схемы и режимы обжига железорудных окатышей / Г. М. Майзель, В. И. Клейн, В. М. Абзалов и др. // В сб. : Металлургическая теплотехника, Свердловск: ВНИИМТ. – 1979. – № 8 – С. 11 – 18.
103. Абзалов, В. М. Теоретические основы и практика совершенствования тепловых схем обжиговых машин конвейерного типа / В. М. Абзалов, С. Н. Евстюгин, Г. М. Майзель и др. // Сталь. – 1990. – № 3. – С. 28 – 31.
104. Абзалов, В. М. Эффективность модернизации обжиговых машин ОК-306 и пути дальнейшего совершенствования производства железорудных окатышей на ОАО «Лебединский ГОК» / В. М. Абзалов, В. А. Горбачев, С. Н. Евстюгин // Сталь. – 2002. – № 1. – С. 6 – 8.

105. Бруев, В. П. Модернизация обжиговых машин ОК-520 ОАО «Михайловский ГОК» / В. П. Бруев, В. М. Абзалов, В. Н. Неволин и др. // Сталь. – 2005. – № 2. С. 3 – 4.
106. Базилевич, С. В. Теплотехнические расчеты агрегатов для окускования железорудных материалов / С. В. Базилевич, В. М. Бабошин, Я. Л. Белоцерковский и др. – М. : Metallurgiya, 1979. – 208 с.
107. Журавлев, Ф. М. Окатыши из концентратов железистых кварцитов / Ф. М. Журавлев, Т. Я. Малышева. – М. : Metallurgiya, 1991. – 127 с.
108. Yur'ev, V. Determination of key parameters required to optimize calcination process in ferrous metallurgy heating plants / V. Yur'ev, V. Dudko // Solid State Phenomena. – 2021. – Vol. 316. – P. 282 – 287.
109. Yur'ev, V. P. Use of Lebedinsky Mining and Processing Works Overburden Chalkstone for Iron-Ore Pellet Fluxing / V. P. Yur'ev, V. I. Matyukhin, V. A. Dudko // Defect and Diffusion Forum. – 2021. – P. 241 – 245.
110. Абзалов, В.М. Совершенствование рудоподготовки и экономия энергоресурсов / В. М. Абзалов, Т. М. Архипова, С. Н. Евстюгин и др. // Тематич. сб. науч. тр. Ву-та Уралмеханобр, Екатеринбург: наука. – 1986, С. 65 – 76.
111. Баранов, В. Т. Теплотехника обжиговых и агломерационных машин конвейерного типа / В. Т. Баранов, В. И. Коротич, Г. М. Майзель. Сб. науч. тр. ВНИИМТ, М. : Metallurgiya. – 1969. – № 18. – С. 122 – 129.
112. Берман, Ю. Л. Основные закономерности производства окатышей / Ю. Л. Берман. – Челябинск: Metallurgiya, 1991. – 184 с.
113. Коротич, В. И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов / В. И. Коротич. – М. : Metallurgiya, 1966. – 152 с.
114. Юсфин, Ю. С. Кинетика спекания железорудного концентрата с добавками окиси магния и доломита / Ю. С. Юсфин, М. Н. Шаталов // Изв. вузов. ЧМ. – 1979. – № 7. – С. 20 – 23.
115. Iljana, M. Effect of adding limestone on the metallurgical properties of iron ore pellets / M. Iljana, A. Kemppainen, T. Paananen, O. Mattila, E. Pisilä,

- M. Kondrakov, T. Fabritius // *International Journal of Mineral Processing*. – 2015. – Vol. 141. – P. 34 – 43.
116. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Т.1 / О. А. Есин, П. В. Гельд. – М. : Metallurgizdat, 1962. – 971 с.
117. Тимофеева, А. С. Влияние флюса на упрочнение окатышей в процессе их термической обработки / А. С. Тимофеева, Т. В. Никитченко, В. В.Федина, И. И. Акульшина // *Металлург*. – 2017. – № 8. – С. 89 – 91.
118. Тимофеева, А. С. Исследование механизмов упрочнения железорудных окатышей в процессе обжига / А. С. Тимофеева, А. А. Кожухов, Т. В. Никитченко // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. – 2020. – Т. 76. № 11. – С. 1107 – 1112.
119. Швыдкий, В. С. Теплофизика металлургических процессов для магистров: учебное пособие / В. С. Швыдкий, В. И. Матюхин, О. Ю. Шешуков и др. – Екатеринбург: УФГАУ ВПО «Уральский федеральный университет», 2016. – 279 с.
120. Ярошенко, Ю.Г. Теплофизические основы разработки тепловых режимов работы металлургических слоевых печей и агрегатов / Ю. Г. Ярошенко, В. С. Швыдкий, Н. А. Спирин, В. И. Матюхин, В. В. Лавров. Под ред. Ю.Г.Ярошенко. – Екатеринбург: ООО Агенство Маркетинговых Коммуникаций «День РА», 2016. – 475 с.
121. Дурнов, В.К. Определение порозности полидисперного слоя сыпучей среды / В. К. Дурнов, Н. М. Бабушкин // *Сталь*. – 1990. – № 12. – С. 33 – 36.
122. Кандауров, И. И. Механика зернистых сред и ее применение в строительстве / И. И. Кандауров. – М. : из-во ИЛТ по строительству, 1966. – 319 с.
123. Круглицкий, Н. Н. Основы физико-химической механики / Н. Н. Круглицкий. – Киев : Вища школа, 1975. – 268 с.
124. Юсфин, Ю. С. Управление окускованием железорудных материалов / Ю. С. Юсфин, А. Д. Каменев, А. П. Буткарев. Под ред. Ю. С. Юсфина. – М. : Металлургия, 1990. – 280 с.

125. Юсфин, Ю. С. *Металлургия железа. Учебник для вузов* / Ю. С. Юсфин, Н. Ф. Пашков. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
126. Богданди, Л. *Восстановление железных руд* / Л. Богданди, Г. Ю. Энгель. – М. : Metallurgy, 1971. – 520 с.
127. Меламуд, С. Г. *Исследование кинетики окисления Качканарских титаномагнетитов* / С. Г. Меламуд, М. П. Авдоница, Ю. Н. Лопатин // Известия АН СССР. Металлы. – 1974. – № 6. – С. 41 – 45.
128. Prusti, P. *Effect of limestone and dolomite flux on the quality of pellets using high LOI iron ore* / P. Prusti, K. Barik, N. Dash, S. K. Biswal, B. C. Meikap // Powder Technology. – 2021. – Vol. 379. – P. 154 – 164.
129. Швыдкий, В. С. *Элементы численных методов анализа теплофизических процессов: Учебное пособие для вузов* / В. С. Швыдкий, В. И. Матюхин, В. В. Брагин, А. А. Солодухин, А. В. Матюхина. – Екатеринбург: ООО Агентство Маркетинговых Коммуникаций «День РА», 2017. – 269 с.
130. Liu, W.-Q. *Effect of CaCO₃ decomposition on fluxed pellets strength* / W.-Q. Liu, C.-C. Han, J. Li, A.-M. Yang, F. Li, D.-L. Li // Kang T'ieh/ Iron and Steel. – 2020. – Vol. 55, Issue 12. – P. 18 – 23 and 55.
131. Iljana, M. *Effect of adding limestone on the metallurgical properties of iron ore pellets* / M. Iljana, A. Kemppainen, T. Paananen, O. Mattila, E. Pisilä, M. Kondrakov, T. Fabritius // International Journal of Mineral Processing. – 2015. – Vol. 141. – P. 34 – 43.
132. Греков, П. Н. *Об определяющем размере слоя кусковых материалов и величине, характеризующей скорость движения газа в слое* / П. Н. Греков. Изв. вузов. ЧМ. – 1963. – № 12. – С. 21 – 27.
133. Ефименко, В. Н. *Спекание в присутствии жидкой металлической фазы* / В. Н. Ефименко, Ю. В. Найдич, И. А. Лаврененко. – Киев: Наукова думка, 1968. – 128 с.
134. Клейн, В. И. *Теплотехнические исследования влияния состава газовой среды на показатели обжига железорудных окатышей. дис. ... канд. техн. наук.* – Свердловск, 1980.

135. Юрьев, Б. П. Переработка вскрышного мела в известь во вращающейся печи / Б. П. Юрьев, В. А. Дудко // Экология и промышленность России. – 2021. – № 2. – С. 48 – 53.
136. Yur'ev, B.P. Solving environmental problems by recycling the cut chalk to lime in a rotating furnace / B. P. Yur'ev, V. A. Dudko // Ecology and Industry of Russia. – 2021. – Vol. 25, Issue 2. – P. 48 – 53.
137. Исаев, С. И. Курс химической термодинамика. – М. : Машиностроение, 1975. – 255 с.
138. Мищенко, К. П. , Равделя А. А. Краткий справочник физико-химических величин – Л. : Химия, 1974. – 200 с.
139. Кубашевский О., Олкокк С. Б. Metallurgical thermochemistry. – М. : Metallurgy, 1982. – 392 с.