

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»



На правах рукописи

Дудко Вячеслав Анатольевич

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

2.6.2. Metallurgy of black, colored and rare metals

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре «Теплофизика и информатика в металлургии» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Научный руководитель – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, **Матюхин Владимир Ильич**

Официальные оппоненты: **Загайнов Сергей Александрович**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, профессор кафедры «Металлургия железа и сплавов» Института новых материалов и технологий;

Дмитриев Андрей Николаевич, доктор технических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии восстановительных процессов;

Берсенов Иван Сергеевич, кандидат технических наук, ООО «Научно-производственное внедренческое предприятие ТОРЭКС», г. Екатеринбург, руководитель Научно-аналитического отдела

Защита диссертации состоится «02» декабря 2022 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.03.08 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=3862>

Автореферат разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Шопперт Андрей Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Технико-экономические показатели работы доменных печей могут быть существенно улучшены при использовании предварительно окискованных 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 основных параметров окискования. 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 их 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 работы

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

Задачи исследования

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. Определить технологические возможности использования карбонатных материалов при производстве железорудных окатышей.

5. Установить физико-химические закономерности получения офлюсованных окатышей с применением меловой вскрыши.

Научная новизна работы

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©, дифференциальный электронный dilatометр DIL 402C NETZSCH с использованием высокочувствительного датчика-преобразователя линейного перемещения.

Положения, выносимые на защиту:

- Закономерности и механизм окисления офлюсованных магнетитовых окатышей с учетом изменения скорости нагрева, содержания кислорода в газовой среде и размеров гранул;

- Расчетно-экспериментальные данные об изменении структуры обжигаемых гранул на основании физических свойств исходной шихты и данных об изменении производительности обжигового агрегата;

- Математическая модель развития окислительных процессов магнетитовых окатышей в условиях обжиговой конвейерной машины;

- Результаты теоретических и экспериментальных исследований эффективности использования флюсующих добавок при производстве железорудных окатышей;

- Технологические основы использования частично обожженной меловой вскрыши при офлюсовании железорудных окатышей.

Степень достоверности и апробация результатов

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

Результаты работы представлялись на 2 международных научно-технических конференциях:

1. Международная научно-техническая конференция "Пром-Инжиниринг" 2020 (Челябинск, 2020).
2. Международная научно-техническая конференция "Пром-Инжиниринг" 2021 (Сочи, 2021).

Личный вклад автора

1. Постановка цели и задач исследования.
2. Анализ существующих технологий по использованию карбонатных материалов при производстве офлюсованных железорудных окатышей.
3. Подготовка и проведение исследований по изучению кинетики и физико-химических процессов при обжиге железорудных окатышей.
4. Изучение влияния структурных характеристик железорудных окатышей на их металлургические свойства.
5. Разработка математической модели, позволяющей определить степень завершенности процессов при обжиге железорудных окатышей.
6. Изучение свойств различных карбонатных материалов с целью обоснования их применения в качестве флюсующих добавок.

Публикации

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 7 научных работах, из них 6 статей – в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 3 статьи – в журналах, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 139 наименований. Диссертация изложена на 141 странице, имеет в составе 39 рисунков, 21 таблицу.

Основное содержание работы

Во **введении** отмечено, что отрицательные последствия использования сырых флюсов в доменном производстве могут быть удовлетворительно решены на стадии производства офлюсованных окатышей, формирование металлургических свойств которых испытывает ряд методических и производственных трудностей.

В **первой главе** рассмотрены и проанализированы технологические возможности использования офлюсованного металлургического сырья.

Данные литературных источников показали, что 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. 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, для производства которых используется более дешевое топливо.

При отработке технологии обжига офлюсованных окатышей следует считаться со значительным снижением температуры размягчения окатышей, ухудшением условий усвоения флюсов, возможностью образования свободной извести и протеканием явлений гидратации.

Показано, что восстановимость и горячая прочность окатышей зависят не только от количества и свойств связующего, но и от физической структуры образцов. Ухудшение условий диффузии кислорода при этом проявляется в понижении степени окисления магнетита в гематит и в уменьшении степени десульфурации.

Несмотря на значительное количество исследований по совершенствованию технологии получения офлюсованных материалов автором поставлена конечная цель диссертационной работы направлена на совершенствование процесса обжига офлюсованных окатышей на основе анализа физико-химических и кинетических закономерностей их упрочнения в условиях конвейерной обжиговой машины.

Во второй главе представлено исследование кинетики окисления офлюсованных железорудных окатышей.

Получение конечного результата исследований развития физико-химических процессов при обжиге офлюсованных железорудных окатышей было достигнуто на основе создания физической модели кинетики окисления офлюсованных железорудных окатышей в процессе нагрева и охлаждения при их упрочнении в условиях конвейерной обжиговой машины.

По результатам лабораторных испытаний были установлены экспериментальные зависимости изменения степени окисления офлюсованных магнетитовых окатышей от температуры обжига и содержания кислорода в газовой атмосфере при разных скоростях нагрева окатышей. Установлено, что меньшей скорости нагрева соответствует большая степень окисления структуры окатышей. В условиях длительного пребывания окатышей в диапазоне температур активного окисления механизм окисления остается неизменным во всем испытанном интервале скоростей нагрева. При этом величина энергии активации практически не изменяется с увеличением степени окисления и составляет 46,06 кДж/моль независимо от состава газовой фазы.

При использовании зональной модели структуры частично окисленных окатышей выполненный кинетический анализ позволил установить, что при скоростях нагрева и содержании кислорода в газовой фазе, характерных для конвейерных обжиговых машин ($\varpi = 50 - 120$ °С/мин, $P_{O_2} = 2,5 - 21,0$ %) окисление офлюсованных окатышей из магнетитовых концентратов протекает в диффузионном режиме с медленной диффузией кислорода по порам окисленной оболочки и может быть описано с ошибкой не более 10%

формулой (2), полученной при преобразовании уравнения Джандера (формула (1)):

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

где α – степень окисления окатышей; A – кинематическая константа, мин^{-1} ;
 ϖ – скорость нагрева, К/мин ; r – радиус шара, м ;
 E – энергия активации, кДж/моль ;
 R – универсальная газовая постоянная, кДж/(мольК) ;
 T – абсолютная температура, К .

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

Экспериментальные данные об изменении степени окисления магнетитовых окатышей от температуры, полученные в ходе охлаждения окатышей, предварительно обожженных при температурах 1180, 1250 и 1350 °С при охлаждении магнетитовых гранул на воздухе в течение 8 мин, показали неизменность достижения конечной степени окисления ($\alpha = 90\%$), что обусловлено формированием прочной оплавленной структуры.

На основании экспериментальных и расчетных исследований изменения кинетики окисления офлюсованных окатышей в процессе охлаждения обосновано использование плоской модели изменения диффузии кислорода в структуре окатышей. Полученная формула (3) может быть с точностью 10% использована для описания процессов окисления окатышей, полученных в промышленных агрегатах:

$$\alpha_i - \alpha_{i-1} = \frac{(-96,56 + 157700) T_{\max}}{\varpi} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{46060}{RT}\right) dT, \quad (3)$$

где ϖ - скорость нагрева (охлаждения) окатышей, К/мин .

Полученные зависимости можно использовать для оценки степени завершенности процессов окисления по длине обжиговых машин, а также при оптимизации конструктивных и режимных параметров их работы.

В главе 3 изучено влияние структурных характеристик окатышей на их металлургические свойства.

Анализ структуры исходных (сырых) окатышей показал, что при их окомковании участвуют не только частицы концентрата, но и агрегаты частиц, образующих мелкие гранулы еще до окомкования. Эти

формирования имеют различный размер, химический состав, разное содержание влаги и, что особенно важно при окомковании, формируется неоднородная пористость гранул по форме, размеру и направлению.

Представляя физическую модель исходного окатыша в виде структуры, состоящей из сферических частиц, которые, в свою очередь образованы зёрнами концентрата, определены их структурные характеристики: количество частиц и зёрен, общая пористость гранул и удельная поверхность $S_{уд}$.

Используя физическую модель сырого окатыша в виде шара радиусом R , состоящего из сферических частиц со средним диаметром \bar{d} с допущением, что частицы в исходном состоянии осуществляют точечный контакт между собой, а их поверхность открыта и адекватна поверхности пор, с использованием формулы (4) были определены для исходного окатыша полная реакционная поверхность S_p^o , (м²)

$$S_p^o = S_{уд} M; \quad (4)$$

количество отдельных частиц в грануле определены по формуле (5):

$$N = \frac{4\pi R^3(1-\varepsilon)/3}{4\pi \bar{r}^3/3} = \frac{R^3}{\bar{r}^3}(1-\varepsilon); \quad (5)$$

средний диаметр частиц $\lg \bar{d} = \frac{\sum g_i \lg d_i}{\sum g_i}$, объем пор, их поверхность

$S_p^o = 2\pi \sum r_i l_i = 2\pi r_3 l_\Sigma$, пористость образца $\varepsilon = \frac{\pi r_3^2 l_\Sigma}{4\pi R^3/3}$. Используя данные гранулометрии исходных материалов методом последовательного усреднения частиц, устанавливается размер пор в виде дифференциальной кривой (рисунок 1).

При исследовании особенностей изменения гранулометрического состава сферических слоев окатышей путем последовательного их удаления, была установлена закономерность изменения распределения пористости дисперсной системы по радиусу окатыша (рисунок 2), которая показала уменьшение пористости гранул от поверхности к его центру.

По значениям пористости окатышей коэффициент извилистости их структуры составил 3–4: $K_u = \frac{l_\Sigma}{R} = \varepsilon \left[\frac{9}{4} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 + 1 \right]$, где l_Σ – суммарная длина цилиндрических каналов, R – радиус окатыша, ε – общая пористость окатыша.

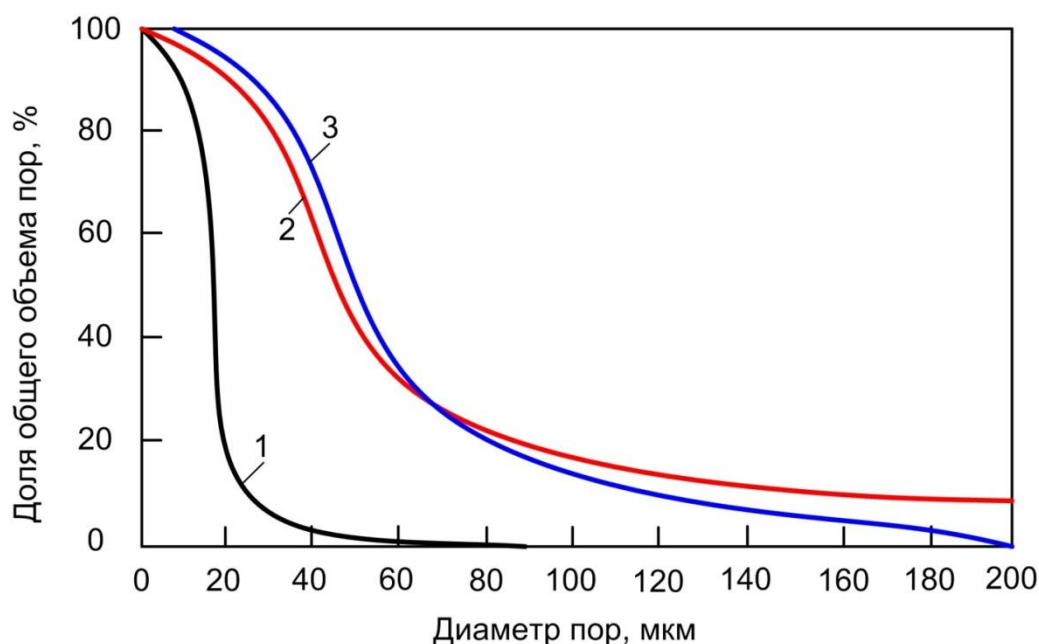


Рисунок 1 – Распределение объема пор по диаметрам окатышей:
 1 и 2 – Лебединского ГОКа с $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{кг}$;
 3 – Качканарского ГОКа с $S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{кг}$

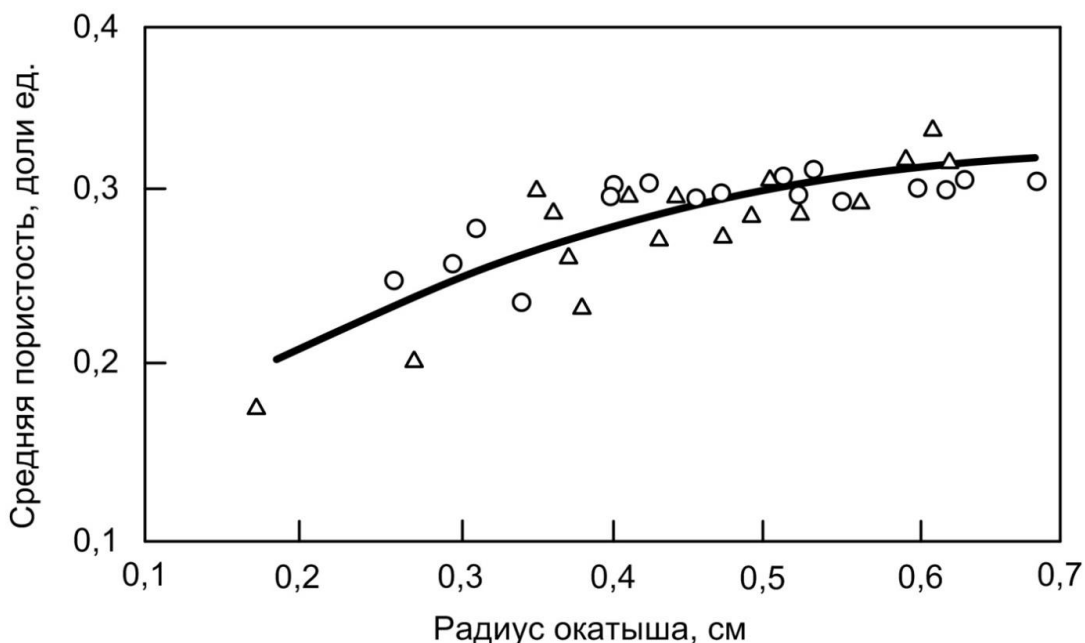


Рисунок 2 – Изменение средней пористости по радиусу исходных окатышей: Δ и \circ – из лебединского и качканарского концентратов при $S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{кг}$ соответственно

Полученная зависимость изменения диаметра зерен концентрата d_z от общей пористости и для различной удельной поверхности окатышей показала, что эквивалентный диаметр пор возрастает при уменьшении удельной поверхности шихты и при ее более грубом гранулометрическом составе. С повышением удельной поверхности концентратов уменьшается

размер пор в окатыше, что способствует увеличению контактной поверхности между частицами. Установлено, что общая пористость отдельных гранул определяется не только ее 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 окатышей. 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 образуемой гранулы. Это приводит как к пониженной пористости окатыша в целом, так и к увеличению пористости по его радиусу.

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.

Изменение структуры окатыша при обжиге зависит от степени офлюсования и режима термической обработки. Общая закономерность изменения пористости окатыша при обжиге показана на рисунке 3.

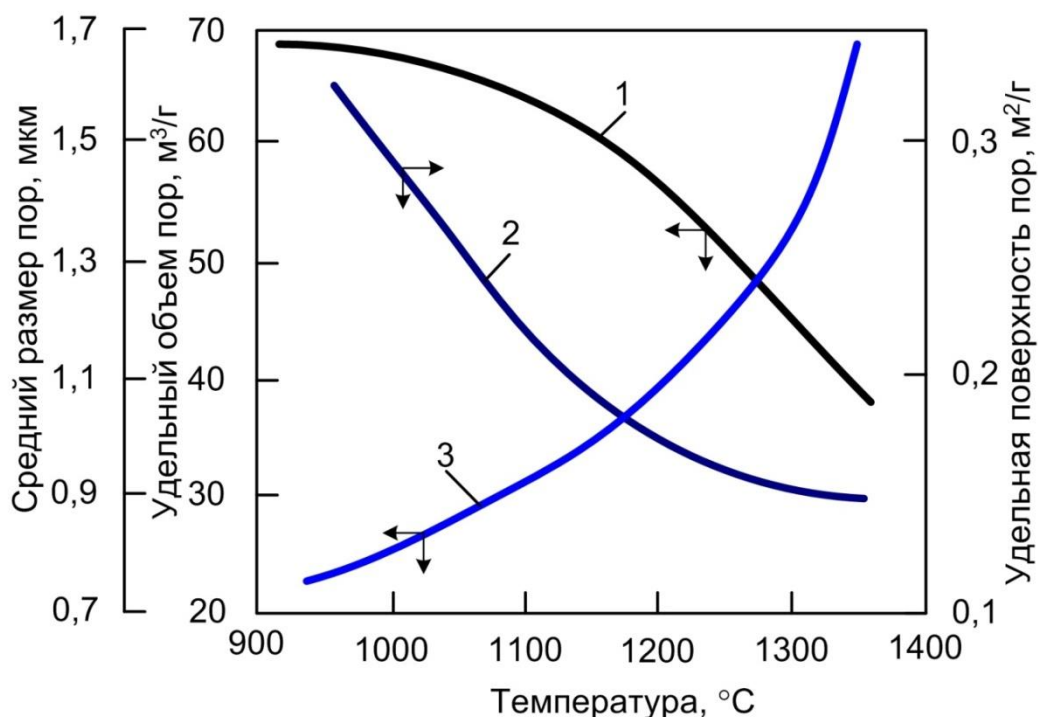


Рисунок 3 – Зависимость изменения пористости лебединских неофлюсованных окатышей от температуры: 1 и 2 – для удельных объема и пористости пор; 3 – для среднего размера пор

В главе 4 представлена разработка методики определения степени завершенности процессов окисления при обжиге железорудных окатышей.

Степень завершенности процессов обжига магнетитовых окатышей можно определить как по изменению массы образцов, так и по содержанию в них железа ($Fe_{\text{общ}}$) и монооксида железа (FeO). Для этого по термограммам, полученным в разных точках обжигаемого слоя, разработан алгоритм расчета содержания монооксида железа, степеней окисления магнетита и диссоциации гематита, по которым можно судить об изменении их металлургических свойств, как в исходном состоянии, так и при восстановлении в доменной печи.

Рассматривая неизотермическую реакцию окисления в бесконечно малом интервале времени как ступенчатоизотермическую, скорость которой описывается формулой (6):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (6)$$

с использованием наиболее часто встречающихся функций $F(\alpha)$ и соответствующих им процессов определяются кинетические параметры окисления, которые согласуются с данными главы 2.

При отсутствии данных об изменении энергии активации процесса окисления можно воспользоваться методикой, основанной на использовании дифференциальных термогравиметрических кривых обжига окатышей, соответствующих различным скоростям нагрева. По этим данным в соответствии с уравнением (6) устанавливают величину энергии активации независимо от вида уравнения, описывающего процесс.

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 ее потерь при декарбонизации и дегидратации минералов всех компонентов шихты, а также учесть прибавление массы за счет окисления, то можно записать следующую зависимость (формула (7)):

$$(FeO)_i^H = \frac{1 - \alpha^H}{A / (FeO)_o - 0,111(1 - \alpha^H)}, \quad (7)$$

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;

$A = [1 + 0,111(FeO)_o - \sum_{i=1}^n ПМПП]$; где $\sum_{i=1}^n ПМПП$ - 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 непрерывном нагреве (режим 1) имеет вид (формула (8)):

$$(FeO)_i = \frac{1 - \alpha^H}{A / (FeO)_o - 0,111(1 - \alpha^H)}. \quad (8)$$

При окислении магнетита при охлаждении или повторном нагреве (режим 2) после обработки по режиму 1 содержание монооксида железа определяется по следующей формуле (9):

$$(FeO)_i = \frac{(1 - \alpha^o)(1 - \alpha^H)}{A / (FeO)_o - 0,111(1 - \alpha^o)(1 - \alpha^H)}. \quad (9)$$

Режим 3 термообработки включает в себя окисление магнетита при нагреве (режим 1) и диссоциацию гематита. Расчетная формула (10) содержания монооксида железа имеет вид:

$$(FeO)_i = \frac{1 - \alpha^H(1 - \alpha^o)}{A / (FeO)_o - 0,111\alpha^H(1 - \alpha^o)}. \quad (10)$$

Для режима 4 термообработки, включающего в себя обработку окатышей по режиму 3 и окисление магнетита при охлаждении, справедлива формула (11):

$$(FeO)_i = \frac{[1 - \alpha^H(1 - \alpha^o)](1 - \alpha^o)}{A / (FeO)_o - 0,111[1 - \alpha^H(1 - \alpha^o)](1 - \alpha^o)}. \quad (11)$$

Содержание монооксида железа при термообработке окатышей по режиму 5 (режим 4 и последующая вторичная диссоциация гематита) определяется по формуле (12):

$$(FeO)_i = \frac{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H(1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^o) + \alpha^o]}{A / (FeO)_o - 0,111\{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H(1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^o) + \alpha^o]\}}. \quad (12)$$

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 по формуле (13):

$$(FeO)_i = \frac{\{1 - (1 - \alpha^{0^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{0^1})(1 - \alpha^0) + \alpha^{0^1}]\}(1 - \alpha^{0^2})}{A / (FeO)_o - 0,111\{1 - (1 - \alpha^{0^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{0^1})(1 - \alpha^{0^1}) + \alpha^{0^1}]\}(1 - \alpha^{0^1})} \quad (13)$$

Здесь индексы “0¹” и “0²” соответствуют процессам первичного и вторичного охлаждения.

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» рассчитывают изменения температур на расстоянии 240 и 120 мм от поверхности засыпи.

Зависимость $t = f(\tau)$ графически разбивается 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.

Алгоритм расчета включает следующие операции:

- ввод температуры t_i и соответствующего времени τ_i (согласно термограммам нагрева) 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 $t_{нач}^0$ начала диссоциации гематита обрабатывают по методу наименьших квадратов), результаты представляем в виде многочлена второй степени (формула (14):

$$t_{нач}^0 = 1320,6 + 18,47V_{O_2}^{min} - 0,5374(V_{O_2}^{min})^2; \quad (14)$$

- сравнение текущего значения температуры t_i с температурой начала диссоциации и расчет степени окисления магнетита при $t_i < t_{нач}^0$, при $w > 0$ и при $w < 0$. В случае $t_i > t_{нач}^0$ по уравнению 12 определяется степень диссоциации гематита;

- расчет массовой доли монооксида железа по вычисленным значениям α^H , α^0 , α^0 в соответствии с последовательностью процессов при $t \leq t_i$.

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.

В пятой главе представлены технологические возможности использования карбонатных материалов при производстве железорудных 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.

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

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 4), прочность сырых окатышей, с использованием в смеси извести и пыли ЦОИ «ОЭМК» в среднем снизилась на 15-20 %.

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.

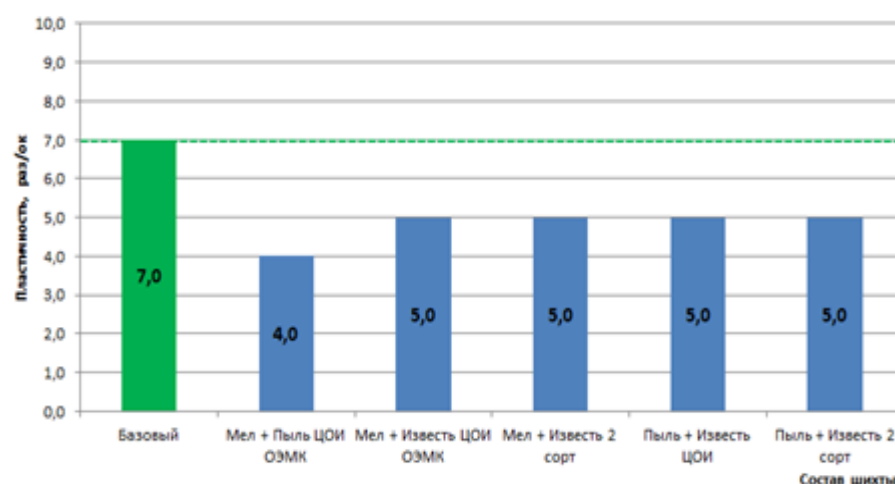


Рисунок 4 – Пластичность сырых окатышей с применением смеси флюсующих добавок

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.

Несмотря на небольшую долю флюсующей добавки, ее химический состав будет существенно влиять на химический состав получаемых окатышей. При этом наибольшее содержание общего железа (рисунок 5, 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 окускованном сырье располагаются негашеная известь (5), ее смесь с полимерной добавкой (6), мел (3), добавки КИМ (2) и боксит (8).

Наибольшее влияние на основность железорудной шихты (рис. 5, 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).

Для исследования валового минерального состава окатышей применялся рентгеноструктурный метод 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. %.

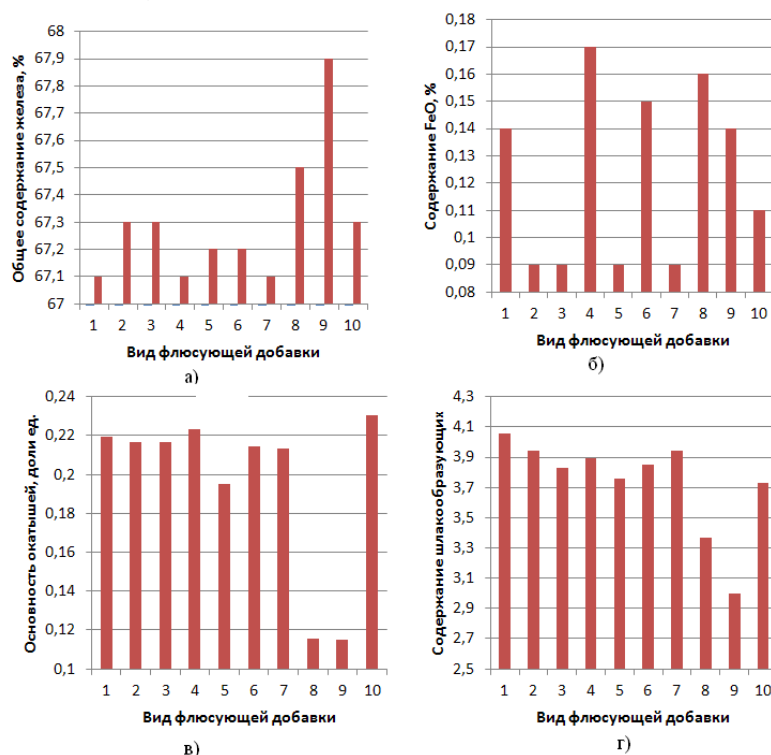


Рисунок 5 – Номограмма изменения химического состава окатышей от вида флюсующих добавок: 1 – промышленные окатыши; 2 – КИМ; 3 – мел; 4 – пыль известково-известняковая; 5 – известь строительная; 6 – известь строительная и полимер Alcotac CS (BASF); 7 – мел и полимер Alcotac CS (BASF); 8 – без флюса; 9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

Состав ферритов, цементирующего материала и новообразованных оксидов был определен на бинокулярном микроскопе.

В соответствии с полученными данными было установлено (рисунок б), 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.

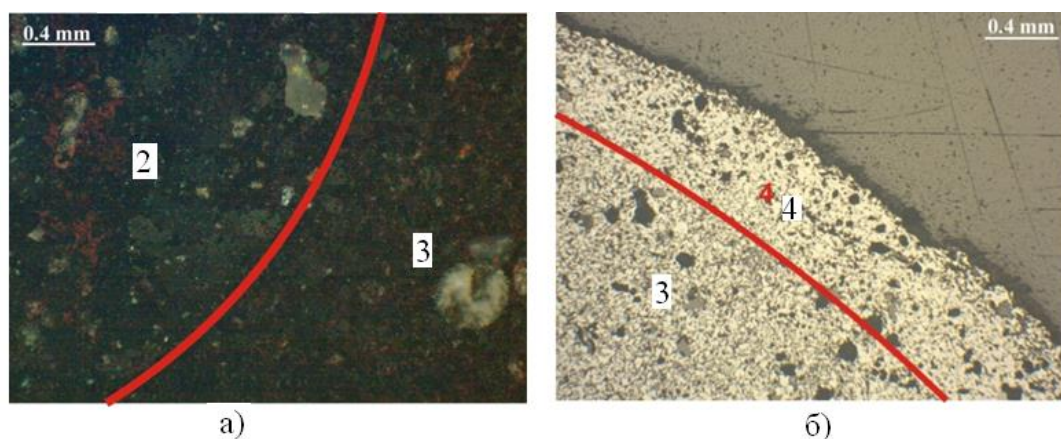


Рисунок 6 – Зональное строение окатышей: 2 – промежуточная зона крупнозернистого гематита со слабо выраженной эвтектоидной структурой; 3 – основная зона мелкозернистого гематита с реликтами обломочной структуры; 4 – мелкозернистый гематит. Отраженный свет, слева с анализатором

Все зоны состоят из гематита и различаются только степенью оплавления и перекристаллизации. Особенности морфологии агрегатов гематита свидетельствуют о преобладании механизма спекания и неполном оплавлении оксидной и силикатной составляющих окатышей, отсутствии значительного их смешения.

Исследования их физической структуры показали, что обожженные окатыши отличаются слабой трещиноватостью и повышенной пористостью.

В шестой главе представлены исследования по использованию обожженной меловой вскрыши при офлюсовании железорудных окатышей.

С учетом данных гравиметрических исследований разработан аналитический метод термодинамического расчета удельной теплоты, затрачиваемой на разложение карбонатов, содержащихся в меле, который основан на использовании основных закономерностей химической термодинамики. Этот метод хорошо согласуется с литературными данными. Он позволяет определить и обосновать оптимальное количество диоксида углерода от разложения карбонатов, выбрасываемого в окружающую среду.

Данные дериватографических исследований (рисунок 7) позволили определить температурно-временные условия получения мела с различной степенью завершенности процесса декарбонизации.

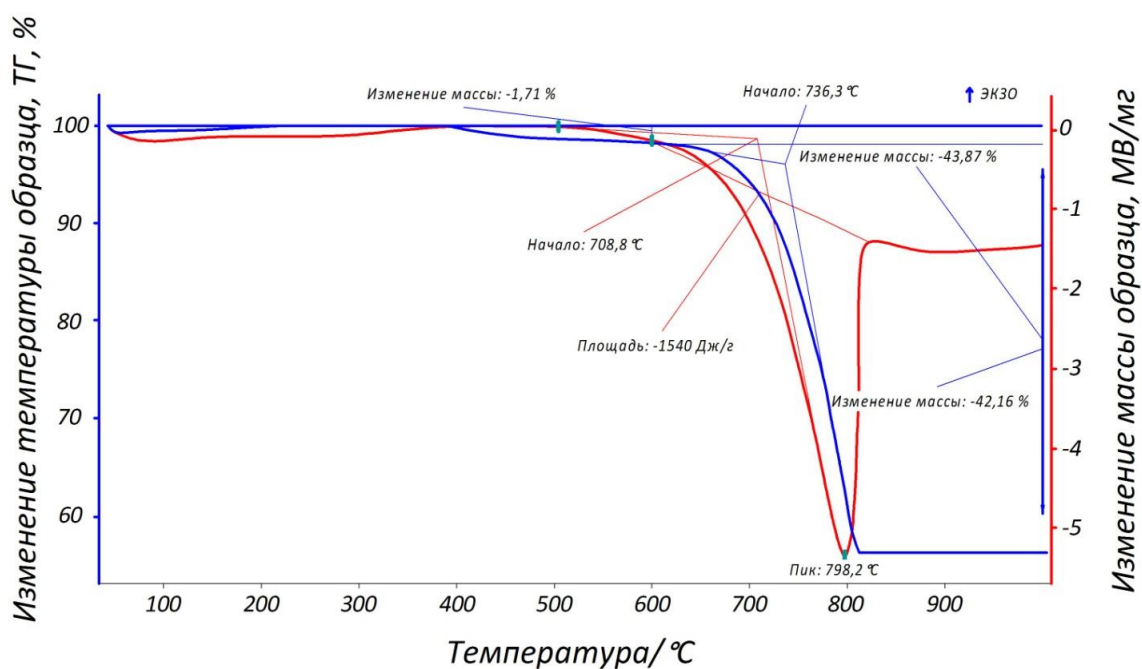


Рисунок 7 – Кривые ДСК исходного образца кокса без ДК: 1 – кривая потери массы (TG), 2 – кривая тепловых эффектов (DTA)

Это обеспечило возможность подготовить пробы обожженного мела со степенью завершенности процесса обжига 0, 20, 40, 60, 80, 100 %.

Установлено, что с увеличением степени декарбонизации исследуемых проб мела содержание активных оксидов кальция и магния непрерывно возрастает, но не превышает 83 %

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 1.

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 %.

Таблица 1 – 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

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.

Исследования кинетики уплотнения офлюсованных мелом брикетов показали, что при температурах 500-600 °С в структуре обжигаемых образцов начинают интенсивно развиваться явления термического разложения недообожженной части мела. При высокой степени обжига мела (более 60 %) при температурах порядка 415 °С начинают развиваться дополнительные уплотнительные явления, связанные с разложением имеющегося в составе

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. 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%.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Совершенствовать и дальше предложенную методику оценки поровой структуры окатышей с помощью экспериментально-расчетных исследований применительно к конкретным условиям промышленного производства, что позволит получать окатыши со структурой, обеспечивающей наиболее

полное протекание физико-химических процессов при их нагреве и получать окатыши с требуемыми свойствами.

Необходимо провести теплотехнические исследования на промышленной конвейерной машине с измерением температурных и тепловых параметров ее работы с целью использования полученных результатов для дальнейшего совершенствования созданной математической модели кинетики процессов, протекающих в обжигаемом слое окатышей, и на ее основе продолжить разрабатывать технологии, позволяющие получать окатыши с более высокими металлургическими свойствами.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Юрьев, Б. П. Исследование кинетики окисления офлюсованных железорудных окатышей / Б. П. Юрьев, В. А. Гольцев, **В. А. Дудко** // Сталь. – 2017. – № 5. – С. 10-15; 0,3 п.л./0,1 п.л.

2. Юрьев, Б. П. Методика определения степени завершенности процессов при обжиге железорудных окатышей / Б. П. Юрьев, В. А. Гольцев, **В. А. Дудко** // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2017. – № 9 (1413). – С. 40-47; 0,5 п.л./0,1 п.л.

3. Юрьев, Б. П. Влияние структурных характеристик окатышей на их металлургические свойства / Б. П. Юрьев, **В. А. Дудко** // Сталь. – 2021. – № 4. – С. 2-6; 0,3 п.л./0,15 п.л.

4. 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; 0,3 п.л./0,15 п.л. (Scopus)

5. Yur'ev, B. Determination of key parameters required to optimize calcination process in ferrous metallurgy heating plants / B. Yur'ev, **V. Dudko** // Solid State Phenomena. – 2021. – Vol. 316. – P. 282 – 287; 0,3 п.л./0,15 п.л. (Scopus)

6. Yur'ev, B. P. Use of Lebedinsky Mining and Processing Works Overburden Chalkstone for Iron-Ore Pellet Fluxing / B. P. Yur'ev, V. I. Matyukhin, **V. A. Dudko** // Defect and Diffusion Forum. – 2021. – P. 241 – 245; 0,3 п.л./0,15 п.л. (Scopus)

Другие публикации:

7. 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. 0,3 п.л./0,15 п.л.

