

Г.Г.Ефименко, Ж.В.Свириденко, А.И.Каракаш, К.В.Шмат

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ФЛЮСА НА ПРОЦЕССЫ ОКУСКОВАНИЯ И КАЧЕСТВО ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

Показаны результаты испытаний разработанной технологии производства безбентонитовых железорудных окатышей в условиях промышленной фабрики окомкования ЦГОК и проплавки опытной партии—15000т в доменной печи.

Переход от использования руды к агломерату, окатышам и даже металлургическим спекам является подтверждением прогрессирующих изменений структуры и состава шихтовых материалов и доменного процесса. Причины тому – ухудшение качества исходного сырья, энергетические затраты, способы окускования, состав шихты и влияние технологических приемов на экологию. Указанный, далеко не полный перечень изменяющихся факторов, способствует устойчивому поддержанию проблемы производства конкурентоспособного окускованного сырья в ряду актуальных. Идеальным ее решением могла бы быть разработка способов управления формированием физико–химических свойств гранул и структуры шихты, основанных на требованиях доменного производства. Задача подотрасли подготовки металлургического сырья–максимально приблизиться к идеальному. Цель работы – исследовать свойства флюсов для применения их в качестве флюсующе–связующей добавки вместо бентонита и известняка в шихте железорудных окатышей.

Технологи постоянно стремятся к управлению процессами окускования на всех его этапах. Базовым, при любом способе окускования и производства металлургического сырья, является подготовка шихты. Одним из рычагов эффективного влияния в этих условиях может быть правильное использование свойств активных флюсов – извести, как при производстве агломерата, так и окатышей. Особенностью данного материала (негашеной извести) является высокая скорость взаимодействия с молекулами воды, в результате которого образуется химическое соединение гидрата оксида кальция. Именно соединение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образует пересыщенные ее растворы, из которых выпадает осадок коллоидного типа, обладающий вяжущими свойствами подобно глине. От скорости гидратации извести, количества влаги в шихте, времени контакта взаимодействующих компонентов зависит эффективность применения данного флюса.

При условии использования в шихте гашеной извести – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, процесс гидратации имеет физический характер и развивается быстрее, так как отсутствует этап химического взаимодействия оксида кальция с молекулами воды и перехода структуры CaO в структуру гидрата. Кроме того, физическое взаимодействие гидрата кальция с водой– образование растворов, не сопровождается экзотермическим эффектом, свойственным для процесса гидратации негашеной извести, что способствует равномерному

его распределению по поверхности частиц, составляющих шихту компонентов и, соответственно, активизации процесса окомкования.

Несмотря на сходство способов окускования металлургического сырья, отличие их и основные проблемы заложены в стадии подготовки шихты. Требование доменщиков производить окатыши повышенной степени офлюсования не находят удовлетворения из-за использования в качестве связующей добавки бентонитовой глины. Высокая влагопоглощающая способность данного материала помогает регулировать влажность шихты, образовывать коллоидные растворы, скрепляющие частицы концентрата и флюса в гранулы и сохраняющие их прочность как в сыром состоянии, так и при нагреве. В то же время, ее присутствие в шихте разбуживает продукт окускования по содержанию железа. Кроме того, для офлюсования ее и перевода в шлак в доменном процессе, в шихту доменной печи необходимо вводить дополнительное количество известняка и кокса. Требуемое повышение основности окатышей вызывает потребность в увеличении содержания в шихте не только количества флюса, но и бентонитовой глины, повышения расхода газа для обжига, при одновременном снижении производительности обжиговых машин и содержания железа в обожженном продукте. Поэтому замена бентонитовой глины флюсовым связующим, каким является известь, является наиболее перспективной и технологичной. Однако высокая химическая активность при гидратации негашеной извести, сопровождающаяся резким повышением температуры в пределах 100^0 С или экологически вредные условия производства и введения в шихту гашеной препятствуют их внедрению.

Кроме указанных видов извести строители разработали новый карбонатной [1]. В отличие от первых двух, характеризующихся максимальным содержанием оксида кальция, карбонатная известь представляет собой измельченную смесь не менее 50% оксида и карбоната кальция, которая по своим вяжущим свойствам не уступает негашеной и гашеной. При гидратации данного вида извести температура процесса значительно ниже и не превышает $50-60^0$ С.

В данной работе представлены результаты исследования влияния карбонатной извести на процессы окомкования и упрочнения гранул шихты железорудных окатышей в сыром, высушенном и обожженном состояниях, то есть на развитие формирования качества окускованного сырья. Определение качества вяжущих свойств данной добавки в железорудной шихте, в сравнении с бентонитовой глиной и негашеной(активной) известью проводили при основности 1,2 отн.ед. Кроме того, исследовали значение способа ввода материалов в шихту при ее подготовке. Испытания проводили на брикетах из шихт следующего состава:

III-1 – концентрат, известняк, бентонит, 1% (известняк смешан с бентонитом, а затем с концентратом);

III-2 – концентрат, известняк, негашеная известь (известняк смешан с концентратом и затем с известью);

Ш–3 –концентрат, известняк, негашеная известь (известняк смешан с известью и затем с концентратом);

Ш–4 –концентрат, карбонатная известь (известняк смешан с негашеной известью, смесь измельчена, полученный продукт внесен в концентрат).

Соотношение извести и известняка во 2, 3, 4 шихтах одинаковое, отличие в способе введения компонентов. Результаты испытания прочности брикетов во влажном и высушенном состояниях представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения прочности брикетов

Состав шихты	Прочность сырых брикетов, нагрузка при разрушении, Н/бр.	Прочность сухих брикетов, нагрузка при разрушении, Н/бр.
Ш – 1	24,0	80,0
Ш – 2	23,0	44,0
Ш – 3	33,0	48,0
Ш – 4	45,0	220,0

Как видно из таблицы, данные испытания прочности образцов позволили не только определить связующую способность карбонатной извести, но и дополнительно раскрыть значение этапа подготовки шихты – начальной стадии формирования качества конечного продукта, и влияния последовательности введения материалов. Замена бентонита активной (негашеной) известью также положительно повлияла на упрочнение сырых гранул. Их прочность практически соответствовала прочности брикетов с бентонитовой глиной. Однако рост ее при высушивании значительно меньше чем в брикетах с бентонитом., хотя и может быть достаточным для дальнейшего этапа термообработки. Прочность брикетов с карбонатной известью значительно возросла в процессе сушки и в несколько раз превысила данный показатель брикетов с другими добавками. Как показали полученные данные, даже смешивание известняка с негашеной известью интенсифицирует развитие упрочнения структуры гранул в большей степени чем без применения данного приема. Проявление данного свойства очень важно для формирования качества окатышей и развития твердофазного взаимодействия компонентов при нагреве.

В технологическом процессе производства железорудных окатышей на начальном этапе образования сырых гранул важное значение имеет процесс влагообмена. В соответствии с известными физико–химическими закономерностями, система «железорудный концентрат – вода» отличается термодинамическим стремлением к окомкованию [2]. Молекулы воды прежде всего адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях, более гидрофильных, чем поверхности с положительным электрическим

потенциалом. Внесением добавок можно влиять на эти свойства. Характер этого влияния может быть физический, химический и смешанный, который и определяет процессы взаимодействия молекул воды с поверхностью частиц [3]. Введение флюса, содержащего известь, в концентрат вместо бентонитовой глины, определяет смешанный тип гидратации материала и, в свою очередь, отражается на процессах окомкования шихты и упрочнения окатышей. Кроме того, установлено, что влага шихты является одним из важных показателей, наиболее активно влияющих на процесс окомкования и упрочнения окатышей [4]. Введение во влажный концентрат добавок, имеющих высокий показатель максимальной молекулярной влагоемкости (ММВ), может быть регулятором общей влажности шихты. В данной связи было проведено определение ММВ карбонатной извести, бентонитовой глины и шихт разной основности, содержащих добавки карбонатной извести и бентонитовой глины. Полученные результаты приведены в табл.2.

Таблица 2. Показатели величин максимальной молекулярной влагоемкости исследуемых материалов

№ п.п.	Наименование материала	ММВ, %	№ п.п.	Наименование материала	ММВ, %
1	Железорудный концентрат	5,5	6	Шихта осн.1,1отн.ед.с карбонатной известью	6,22
2	Бентонитовая глина	53,8	7	Шихта осн.1,5отн.ед.с карбонатной известью	6,45
3	Известняк (кальцит)	6,3	8	Шихта осн.0,7отн.ед. с бентонитовой глиной	6,06
4	Карбонатная известь	11,2	9	Шихта осн.1,1отн.ед.с бентонитовой глиной	6,10
5	Шихта осн. 0,7отн.ед. с карбонатной известью	5,98	10	Шихта осн.1,5отн.ед.с бентонитовой глиной	6,12

Сравнение исследуемой характеристики вяжущих добавок показывает значительное преимущество бентонитовой глины. Величина ее максимальной молекулярной влагоемкости приблизительно в 4,8 раза выше величины молекулярной влагоемкости карбонатной извести. Однако анализ показателей ММВ шихт с использованием карбонатной извести и бентонита раскрывает реальный характер их влияния. Выравнивание его величин в шихтах с исследуемыми добавками происходит за счет необходимости использовать их в количествах согласно основности. Карбонат-

ной извести, например, в 5–8 раз больше чем бентонитовой глины. Таким образом, полученные результаты позволили заключить, что офлюсование концентрата карбонатной известью обеспечивает высокую влагопоглощаемость, что в условиях подготовки шихты позволит использовать концентраты повышенной влажности без изменения расхода добавки.

Дальнейшее изучение влияния флюсового связующего на процесс окомкования концентрата проводили на шихтах основностью 1,2 отн.ед. по показателям времени и скорости окомкования, фракционному составу сформированной шихты и выходу годного. Полученные результаты, приведенные в табл.3, подтверждают целесообразность и перспективность его применения в данной технологии.

Таблица 3. Показатели процесса окомкования шихт основностью 1,2 отн.ед. с разными добавкам

Состав шихт	Условия окомкования шихт :				
	Время начала образования окатышей, мин.	Скорость окомкования, г/мин.	Содержание класса +10мм , %	Содержание класса +10 – 5мм, %	Выход годного, %
Концентрат, известняк, бентонит	2	1,07	63,6	35,1	98,7
Концентрат, карбонатная известь	3	1,07	72,8	26,0	98,7

Процесс формирования гранул шихты с карбонатной известью развивается интенсивно, практически не отличаясь от характера процесса окомкования с бентонитовой глиной. В то же время, кроме высокой влагопоглощаемости и способности упрочнять структуру сырых гранул, для связующего вещества не менее важным свойством является дальнейшее сохранение их целостности. В производстве окатышей, которое представляет собой сложный физико–химический процесс, состоящий из этапов перехода одного состояния материалов в другое в жестких условиях высокотемпературного нагрева, прочность гранул, сформированных при окомковании, не может быть единственным критерием гарантии получения высокого качества конечного продукта. Значительную, если не определяющую, роль на дальнейших этапах технологии, особенно сушки, играют свойства компонентов шихты, такие, как прочность гидратных связей и скорость дегидратации, в частности, вяжущих добавок, определяющих сохранение сформированной структуры [5]. Количество поглощаемой влаги и закономерности ее удаления при нагреве активно влияют на показатели технологических процессов, как окомкования, так и сушки.

Поэтому изучение тепло–массообменных процессов, характера связи «вода –твердое вещество» флюсового вяжущего имеет важное значение.

Особенностью тепло– и массообмена бентонитовой глины, для замены которой исследовали данное вяжущее, является разнонаправленность градиентов указанных процессов. А именно–высокой скорости теплопередачи сопутствует низкая скорость массообмена, что обусловлено прочностью физических форм связи молекул воды с поверхностью частиц в данном материале. Использование бентонитовой глины в шихте железорудных окатышей позволяет производить сушку в интервале достаточно высоких температур (300...500⁰С) без разрушения их формы.

В данной связи изучали изменение прочности безбентонитовых брикетов основностью 1,2 в условиях нагрева до 800⁰С. Определяли влияние карбонатной и активной извести на данный показатель. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4. Изменение прочности железорудных брикетов в процессе нагрева

Вид добавки	Нагрузка при разрушении, Н/бр.						
	Температура нагрева, ⁰ С						
	20	120	300	400	500	600	800
Карбонатная известь	60	150	80	250	265	295	330
Активная известь и известняк	20	30	15	70	100	105	200

Как показывают результаты испытания образцов, введение флюсовой связующей добавки позволяет сохранить прочность гранул в условиях значительного роста температуры при высокой основности и без применения бентонитовой глины. Это определяет возможность вывода пустой породы из шихты железорудных окатышей. Замена активной известью бентонитовой глины менее эффективна, и даже вызывает опасение за сохранение прочности гранул в слое на начальной стадии нагрева. Однако более важное значение имело определение влияния реальных условий сушки, то есть температуры нагрева и скорости воздушного потока, на процесс упрочнения гранул с карбонатной известью.

В связи с тем, что введение карбонатной извести способствовало укрупнению гранул, эксперимент проводили с использованием окатышей повышенной крупности –15...20мм, как наиболее чувствительной к изменению указанных факторов. Результаты эксперимента показали, что колебания скорости воздушного потока и температуры не способствовали значительному изменению прочности гранул, подтверждая таким образом надежность ее использования. Полученные данные исследования приведены в табл.5.

Проведенное исследование свойств карбонатной извести, применительно к условиям производства железорудных окатышей, а также последовавшая разработка технологии производства безбентонитовых окатышей с использованием данного флюсового вяжущего, явились основанием для промышленных испытаний.

Таблица 5. Результаты определения влияния температуры нагрева и скорости воздушного потока на прочность окатышей с карбонатной известью, фракция 15...20, мм

Температура нагрева, °С	150	200	200	300	300	300	400	400	442
Скорость воздушного потока, м/с	1,0	0,5	1,5	0,3	1,0	1,7	0,5	1,5	1,0
Прочность окатышей, Н/ок	41,6	45,4	48,0	46,0	43,0	42,4	46,0	38,0	51,1

Промышленные испытания были проведены в условиях фабрики окомкования ЦГОК. Опытную партию окатышей в количестве 15000т проплавили в доменной печи № 6 завода им. Г.И. Петровского, г. Днепропетровск. Показатели характеристик опытных окатышей представлены в табл.6. Необходимо отметить, что в таблице представлены усредненные данные по результатам испытаний технологии производства безбентонитовых окатышей основностью 0,7 отн.ед. (№1) и основностью 1,2 (№2). Исследования металлургических свойств окатышей опытной партии, проведенное по известным методикам с определением температуры начала размягчения (Т.н.р.), температуры начала плавления (Т.н.п.), температуры начала фильтрации (т.н.ф.) характеризующих величину зоны вязкопластичного состояния железорудных материалов в доменной печи, показало, что т.н.п. опытных окатышей повысилась на 30⁰С и лишь на 30⁰С отличалась от Т.н.п. агломерата. Т.к.ф.. снизилась до 1410⁰С, то есть стала меньше, чем у агломерата.

Проведенный анализ позволил установить, что опытные окатыши должны расплавляться в более узком температурном интервале (280⁰С) в сравнении с обычными окатышами ЦГОК (350⁰С). При вводе в шихту доменной печи опытных окатышей взамен обычных, при прочих равных условиях следует ожидать перемещение границы начала шлакообразования на более низкие горизонты печи при сокращении зоны вязкопластичного состояния железорудных материалов. Это должно увеличить газопроницаемость столба шихтовых материалов и способствовать улучшению распределения газового потока.

Таблица 6. Показатели характеристик опытных безбентонитовых окатышей (1,2 – сырые окатыши, 3 – базовые с бентонитовой глиной)

	Влажность, %	Выход годного, (10...20) %	Основность, отн.ед.	Нагрузка при разрушении, Н/ок.	Прочность при сбра- сывании, раз	Прочность сухих окатшей на сжатие, Н/ок
1	9,64	77,6	0,64	13,0	16,1	110
2	9,16	86,5	1,27	22,6	13,6	129,6
3	9,5	82,5	0,7	14,0	14,5	25,9

Результаты определения прочности опытных окатышей того же периода после обжига показаны в табл.7.

Таблица 7. Результаты определения прочности обожженных безбентонитовых окатышей (1,2 – сырые окатыши, 3 – базовые с бентонитовой глиной)

№ п.п.	Содержание мелочи, (0...5мм), %	Прочность на сжатие, Н/ок	Испытание в барабане на удар, содержание (фр.+5мм), %	Испытание в барабане на истирае, содержание (фр. – 0,5мм), %	Основность, отн. ед.
1	4,8	2400	81,7	16,3	0,68
2	2,0	2927	92,5	6,4	1,08
3	6,4	1470	82,2	15,6	0,7

Кроме того, исследования, выполненные в Институте черной металлургии по ГОСТ 21707–76, показали, что усадка слоя опытных окатышей фракции 10–15мм в сравнении с обычными окатышами ЦГОК снизилась с 46 до 18мм, перепад давления в слое уменьшился со 107,8 до 62,7 Па, а степень восстановления увеличилась с 89,8 до 93,4 % [7,8]. Результаты исследования металлургических свойств определили целесообразность испытания их в доменном процессе. Программа плавки предусматривала, в качестве сравнительного периода, итоги работы печи в течение 10 суток, затем сутки – переходный период, 8 суток – опытный период и 10 суток – второй сравнительный период. В целях сравнительной оценки опытных окатышей с обычными, предусматривалась полная замена последних (60 – 65 % от аглорудной части шихты) и выдержка опытного и базового периодов в идентичных шихтовых условиях. Результаты опытной плавки позволили сделать следующие выводы и обобщения :

- применение окатышей, офлюсованных карбонатной известью в доменной плавке целесообразно и эффективно;

- применение безбентонитовых окатышей не вызывает нарушения хода и ухудшения газодинамического режима доменной плавки;
- наиболее рациональной является система загрузки материалов, обеспечивающая рассредоточение окатышей по радиусу печи;
- при проплавке опытных окатышей получено снижение расхода кокса на 5,3% и повышение производительности печи на 3,5 % ;
- при замене одной тонны обычных окатышей на 1т безбентонитовых расход сырого известняка снизился на 60...65 кг/т чугуна;
- высокотемпературные свойства офлюсованных карбонатной известью окатышей приближаются к свойствам агломерата, способствуя сокращению вязко-пластичной зоны в доменной печи и снижению газодинамического сопротивления столба шихтовых материалов.

Результаты освоения разработанной технологии и проплавки 15000т железорудных безбентонитовых окатышей послужили основанием для разработки и утверждения проекта реконструкции фабрики окомкования КЦГОК.

1. *Вязущие материалы, бетоны и заполнители для бетонов.* Сборник ГОСТ. — М.: Госкомстандарт, 1985.
2. *Коротич В.И.* Теоретические основы окомкования железорудных концентратов.— М.: Металлургия, 1986.—С.151.
3. *Рибиндер П.Л.* Физико-химические основы пищевых производств.—М. —1952.
4. *Бережной Н.Н., Перишук А.А., Шевченко В.П.* Обобщение опыта производства железорудных окатышей в СССР.—М.: Экспресс информация и-та «Черметинформация».—1975.—С.—69.
5. *Определение комкуемости и рабочей влажности шихты для производства окатышей / Н.Н.Бережной, В.И.Витюгин и др.// Бюлетень ин-та «Черметинформация»: Черная металлургия.— 1973.—№ 23.— С.—29.*
6. *Свириденко Ж.В., Ефименко Г.Г., Готовцев А.А.* Использование вязущих свойств флюсующих добавок // Состояние и перспективы производства извести для нужд черной металлургии. Тез.докл. Всесоюзного научно-техн. семинара.—Донецк. — 1984. — С.—27.
7. *Васильев П.Г., Алтаев Н.Е., Васюченко А.И.* Некоторые особенности использования в доменной плавке окатышей КЦГОК основностью ,0, офлюсованных карбонатной известью // Теория и технология подготовки металлургического сырья к доменной плавке. Тез.докл. Всесоюзной науч.-техн.конф.— Днепропетровск. — 1985. — С.13
8. *Оценка металлургических свойств окатышей основностью 1.1, полученных добавкой различных флюсующих смесей / Г.А.Воловик, Н.А.Гладков, Г.П.Васильев и др. // Теория и технология подготовки мет. сырья к доменной плавкою. Тез.докл. Всесоюзн. научн.техн.конф. — Днепропетровск. — 1985.*

Сведения об авторах:

Ефименко Георгий Григорьевич, докт.техн.наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины, Физико-технический институт металлов и сплавов НАН Украины