

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет»  
(Национальный исследовательский университет)  
Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»  
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ (Михайлов Г.Г.)  
\_\_\_\_\_ 2017 г.

«ОКОМКОВАНИЕ ПЫЛЕВИДНЫХ РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ».

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУРГУ–22.03.01.2017. .ПЗ ВКР

Руководитель работы, (к.т.н., доцент)  
\_\_\_\_\_ (Сенин А.В.)  
\_\_\_\_\_ 2017 г.

Автор проекта  
студент группы П-436  
\_\_\_\_\_ (Антонян А.Л.)  
\_\_\_\_\_ 2017г.

Нормоконтролер, (к.т.н., проф.)  
\_\_\_\_\_ (Кузнецов Ю.С.)  
\_\_\_\_\_ 2017 г.

Челябинск 2017

## АННОТАЦИЯ

Антонян А.Л. Окомкование пылевидных рудных материалов. – Челябинск: ЮУрГУ, 2017, П-436, 61 с., 56 ил., 3 табл., библиогр. список – 20 наим.

Выпускная квалификационная работа выполнена с целью опробования возможности окомкования пылевидных материалов (отсевов руды и кокса, пыли и шлама системы газоочистки), которые образуются на АО «Саткинский чугуноплавильный завод» при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца доменным способом. В работе определены химический состав пыли и шлама; изучены физико-химические превращения руды, пыли и шлама, а также связующих (жидкое стекло, бентонит, цемент, известь, водный раствор поливинилацетата) при 20 °С и при нагреве до 1000 °С. Для окомкования пылевидных материалов опробованы способы: окатывание, экструзия, брикетирование. Определены прочностные характеристики брикетов из различных материалов по максимальной нагрузке разрушения при сжатии.

В результате работы получены новые данные о составе пылевидных марганецсодержащих материалов; новая информация о прочностных свойствах брикетов после нагрева до различных температур в интервале от 20 до 1000 °С.

Результаты работы могут быть использованы на АО «Саткинский чугуноплавильный завод» для утилизации марганецсодержащих пылевидных материалов.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1 СРАВНЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ПЕРЕДОВЫХ ЗАРУБЕЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И РЕШЕНИЙ .....	7
1.1 Окатывание (грануляция) пылевидных материалов .....	7
1.2 Экструзия пылевидных материалов .....	11
1.3 Брикетирование пылевидных материалов .....	12
1.4 Возможность утилизации окомкованных пылевидных материалов в доменном и агломерационном процессах .....	16
1.5 Связующие вещества .....	21
1.6 Цель и задачи работы .....	24
Выводы по разделу один .....	24
2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	
2.1 Образцы пыли и шлама .....	25
2.2 Связующие вещества .....	28
2.3 Гранулометрический состав пылевидных материалов .....	29
2.4 Термический анализ компонентов шихты .....	32
Выводы по разделу два .....	36
3 СПОСОБЫ ОКОМКОВАНИЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ	
3.1 Окатывание .....	37
3.2 Экструзия .....	38
3.3 Брикетирование	
3.3.1 Оборудование для смесеприготовления .....	40
3.3.2 Оборудование для прессования и испытаний брикетов .....	41
3.3.3 Оборудование для термической обработки брикетов .....	43
3.3.4 Брикеты с различными типами связующих .....	44
3.3.4.1 Количество воды для увлажнения шихты .....	44
3.3.4.2 Давление прессования .....	46
3.3.4.3 Сравнение связующих {жидкое стекло} и {жидкое стекло + Ca(OH) <sub>2</sub> } .....	47

3.3.4.4 Связующее клей ПВА	51	3.3.5
.....		
Влияние ступенчатого нагрева на прочность брикетов		
3.3.5.1 Составы брикетов	52	3.3.5.2
Внешний вид образцов после нагрева	52	
3.3.5.3 Прочностные характеристики брикетов		54
Выводы по разделу три		58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		59
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК		61

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность темы.** В металлургическом производстве образуется большое количество пылевидных отходов, в частности – это отсеvy основных шихтовых материалов (руды и кокса), пыль систем сухой газоочистки и шламы систем мокрой газоочистки. Часто пылевидные материалы содержат значительную долю (от 20 до 60%) ценных целевых компонентов, ради которых и работает металлургический агрегат. Например, в пыли сталеплавильных и доменных печей присутствует железо в оксидной форме, в пыли доменной печи, выплавляющей ферромарганец – оксиды марганца.

Существует несколько причин, по которым необходимо утилизировать пылевидные материалы, основными являются две:

- доизвлечение ценных целевых компонентов;
- экологические проблемы хранения пылевидных отходов.

Одним из способов решения этих проблем является возврат пылевидных отходов в технологический процесс. Простой возврат пыли в металлургический агрегат является неэффективным, т. к. пыль опять будет вынесена из агрегата потоком отходящих газов. Стандартным способом решения проблемы является компактирование (окомкование) пылевидных материалов.

Работа посвящена этой актуальной теме – опробованию различных методов окомкования пылевидных материалов, образующихся на АО «Саткинский чугуноплавильный завод».

**Цель работы** – опробовать различные способы окомкования пылевидных материалов, образующихся на АО «Саткинский чугуноплавильный завод».

### **Задачи работы:**

- определить химический состав пыли и шлама;
- изучить физико-химические превращения пыли и шлама, а также связующих при нагреве до 1000 °С;
- опробовать способы окатывания, экструзии и брикетирования для окомкования пылевидных материалов, образующихся на АО «Саткинский чугуноплавильный завод».

**Объект работы** – пылевидные материалы, связующие материалы, параметры процессов окомкования.

**Результаты работы** рекомендуется использовать на АО «Саткинский чугуноплавильный завод» для разработки технологий утилизации пылевидных марганецсодержащих материалов.

# 1 СРАВНЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ПЕРЕДОВЫХ ЗАРУБЕЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И РЕШЕНИЙ

В металлургическом производстве образуется большое количество пылевидных отходов, в частности – это пыль систем сухой газоочистки и шлам систем мокрой газоочистки. Часто пылевидные материалы содержат значительную долю (от 20 до 60%) ценных целевых компонентов, ради которых и работает металлургический агрегат. Например, в пыли сталеплавильных и доменных печей присутствует железо в оксидной форме, в пыли доменной печи, выплавляющей ферромарганец – оксиды марганца.

Существует несколько причин, по которым необходимо утилизировать пылевидные материалы, основными являются две:

- доизвлечение ценных целевых компонентов;
- экологические проблемы хранения пылевидных отходов.

Одним из способов решения этих проблем является возврат пылевидных отходов в технологический процесс. Простой возврат пыли в металлургический агрегат является неэффективным, т. к. пыль опять будет вынесена из агрегата потоком отходящих газов. Стандартным способом решения проблемы является компактирование (окомкование) пылевидных материалов. Основные закономерности окомкования обобщены в работах [1-5]. Рассмотрим существующие методы компактирования пылевидных материалов.

## 1.1 Окатывание (грануляция) пылевидных материалов

Окатывание обычно осуществляют в тарельчатых и барабанных грануляторах, рисунок 1.1–1.3 [1–3].

Суть окатывания: влажные зародыши катятся по поверхности сухого пылевидного материала, пылевидные частицы налипают на поверхность зародышевого комка, комок увеличивается в размерах. Во вращающийся барабан (чашу) непрерывно подается шихта, которая в присутствии распыленной воды окомковывается, превращаясь в круглые тела – окатыши. По мере перемещения в барабане (чаше) окатыши увеличиваются в диаметре, выходят из барабана через разгрузочное отверстие (пересыпаются через борт чаши) в разгрузочный лоток и из него поступают на ленточный конвейер. Скорость вращения чаши 6...9 об/мин. Производительность промышленных грануляторов 30...40 т/ч.

Особенности окатывания:

1) размер пылевидных частиц. Хорошо окатываются мелкие пылевидные материалы (фракция менее 0,08...0,056 мм). Поэтому на крупных заводах шихту

часто предварительно размалывают в шаровых или стержневых мельницах до необходимой дисперсности. «Наиболее неблагоприятное влияние на окомкование оказывает фракция от 1,6 до 0,4 мм. Именно в шихту этого диапазона крупности попадают колошниковая пыль и большая часть дробленой коксовой мелочи» [2].

Причина плохой окатываемости – много зародышевых центров, пылевидного материала мало. Небольшое количество пыли «размазывается» по зародышевым центрам и размер окатышей перестает увеличиваться;

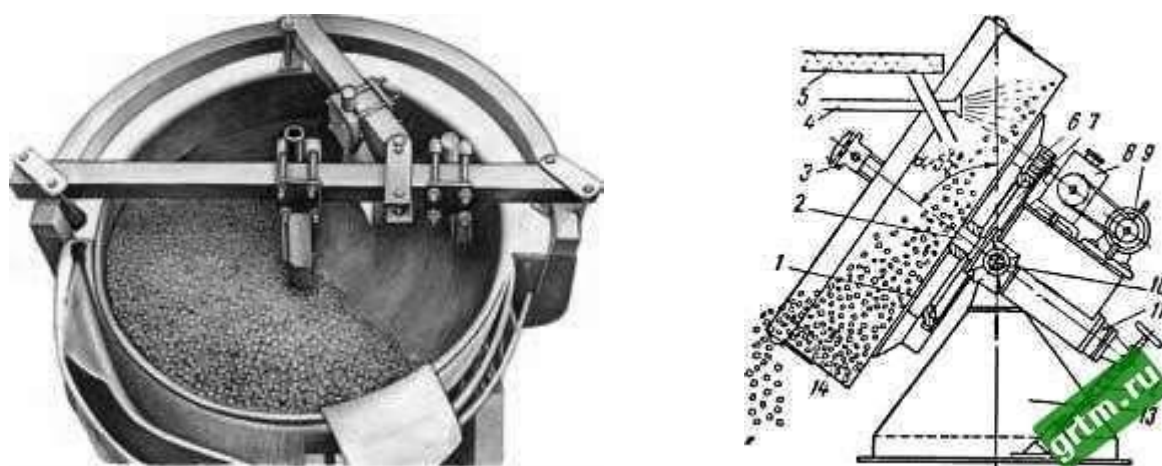


Рисунок 1.1 – Тарельчатый гранулятор

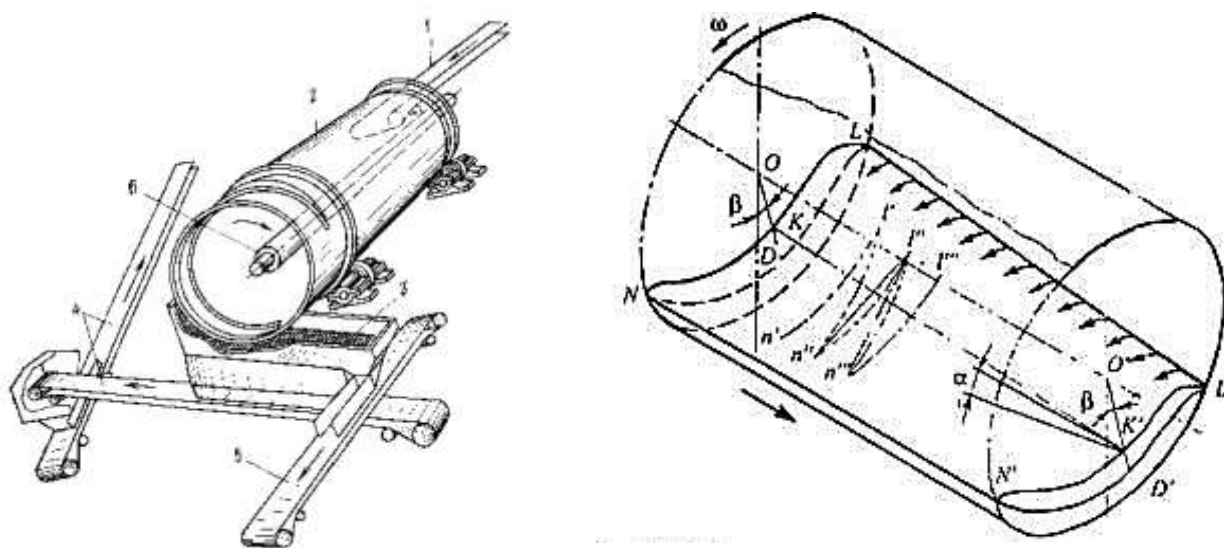


Рисунок 1.2 – Барабанный гранулятор

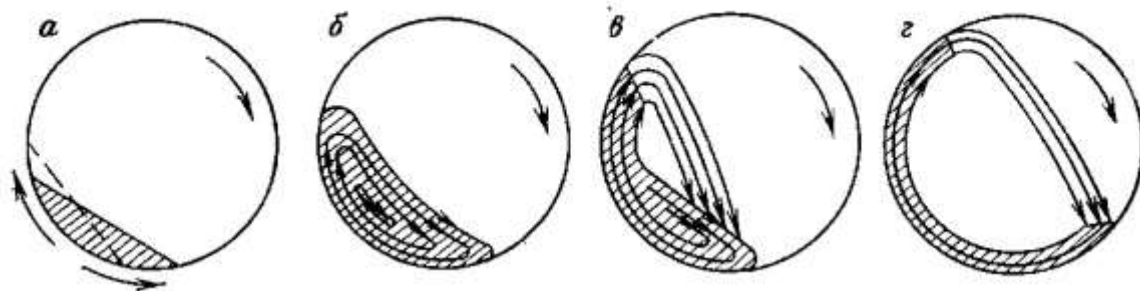


Рисунок 1.3 – Режимы движения сыпучего материала в поперечном сечении вращающегося барабана:

а) челночный; б) перекат; в) водопадный; г) циклический

2) режим увлажнения. Увлажнение должно осуществляться распыленной водой (через форсунки), иногда периодически – чтобы снизить число зародышевых центров и увлажнять в большей мере крупные гранулы. Конечные окатыши получают одинакового размера. При капельном увлажнении в месте падения капли сразу формируется крупный вязкий комок, который и продолжает расти. Конечные окатыши сильно различаются по размеру;

3) упрочнение окатышей. Сырые окатыши обладают низкой прочностью. Поэтому окатыши сначала сушат при 110...120 ПС (на конвейерной сетчатой ленте), затем спекают в барабанных печах при 1000...1050 ПС (как керамику). Спекание придает окатышам приемлемую горячую прочность, которая необходима в доменной печи.

Окатыши обжигают на конвейерных обжиговых машинах, в агрегатах решеткатрубчатая печь, либо в шахтных печах.

Конвейерная обжиговая машина (рисунок 1.4) [6] по своему устройству подобна агломерационной машине, но в отличие от нее имеет более низкий вакуум под решеткой ввиду высокой газопроницаемости слоя окатышей и разделенную по длине на технологические зоны ленту; первое отличие машины позволяет вместо эксгаузеров использовать высокотемпературные вентиляторы. Ввиду более высокого нагрева колосниковой решетки тележек она разделена по высоте на две части: подколосниковые балки и колосники. Машина снабжена верхними укрытиями-камерами, соответствующими технологическим зонам: зонам сушки и нагрева, первой и второй зонам обжига и зоне охлаждения. Обжиг окатышей производят продуктами горения газа, сжигаемого при помощи газовых горелок, установленных в укрытиях-камерах зон обжига. Отходящие газы из второй зоны обжига поступают в зону сушки, а из зоны охлаждения – в зону нагрева. Для непрерывной подачи на обжиговую машину сырых окатышей применяют роликовые питатели. Питатель представляет собой конвейер с гладкими роликами, вращающимися в одну сторону.



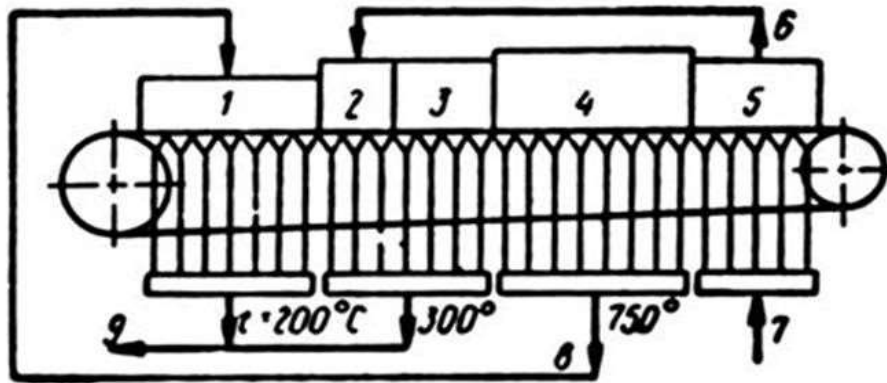


Рисунок 1.4 – Технологическая схема процесса обжига окатышей на конвейерной обжиговой машине:

1 – зона сушки; 2 – зона нагрева; 3 – первая зона обжига; 4 – вторая зона обжига; 5 – зона охлаждения; 6 – отходящие газы в зону нагрева; 7 – подсос холодного воздуха из атмосферы; 8 – отходящие газы в зону сушки; 9 – отходящие газы в дымовую трубу

Обжиг в шахтной печи. Принципиальная схема обжига окатышей в шахтной печи приведена на рисунке 1.5 [7]. Упрочняюще-восстановительный обжиг, происходящий в верхней половине печи (зона I), достигается за счет омывания опускающегося столба окатышей идущим навстречу ему горячим восстановительным газом, поступающим в печь по магистрали 10. Выходящий из печи по газопроводу 5 колошниковый газ предварительно очищают от пыли в скруббере 6, а затем газодувкой 7 направляют в смеситель 11, куда по газопроводу 15 поступает также природный газ. Процесс конверсии последнего осуществляют в аппарате 9. Физическое тепло, необходимое для протекания процесса, получают за счет сжигания части колошникового газа, поступающего по газопроводу 8, и природного газа, идущего по газопроводу 13. Воздух для горения нагнетают воздуходувкой 16 по магистрали 17. Отходящие из аппарата 9 по газопроводу 12 продукты горения проходят через теплообменник 14. Упрочненные и восстановленные окатыши в нижней половине печи (зона II) охлаждают в противотоке холодного газа, подаваемого в печь газодувкой 18. Охлаждающий газ циркулирует в замкнутом контуре, в состав которого входит скруббер 19. Выгружаемые из печи окатыши поступают на грохот 20. Надрешетный продукт направляют в доменный цех или на склад готовой продукции, а подрешетный идет на переработку. Производительность шахтных печей достигает 500 тыс. т окатышей в год;

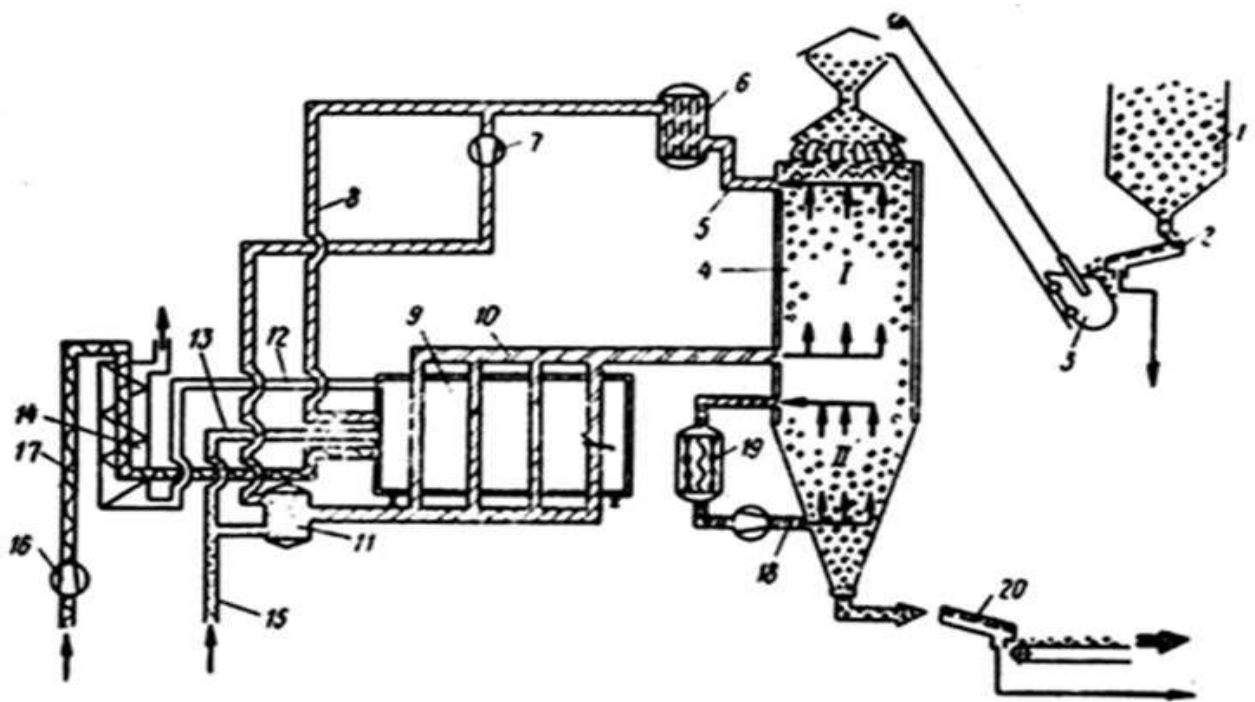


Рисунок 1.5 – Схема обжига окатышей в шахтной печи

4) связующее. Наиболее распространенным связующим в производстве окатышей для доменных печей является бентонит. Для агломерационных шихт, где не требуется повышенная прочность окатышей (толщина слоя шихты мала – до 0,5 м, – и усилия на раздавливание окатыша весом шихты также малы) применяют и другие связующие: «... связующие добавки в агломерационную шихту вводят на многих агломерационных фабриках для улучшения качества окомкования агломерационных шихт. В небольшом количестве добавляют водные растворы полиакриламида (до 1,5 кг/т шихты), гумата натрия (до 70 кг/т шихты), поливинилацетата (50 кг/т), жидкого стекла, сульфитного щелока, железного купороса, подогретого до 330–340 К мазута (0,25–1 % массы шихты). Несомненный и существенный эффект дает использование извести, которая благотворно влияет на процесс агломерации, в том числе и на окомкование. Увеличение количества извести в шихте в настоящее время считается основным методом повышения производительности агломерационных машин» [2];

5) прочность окатышей. Обычная прочность сырых окатышей 0,1...0,5 кг на окатыш, у лучших окатышей с бентонитом она увеличивается до 2,0...2,5 кг на окатыш. После прокаливания лучшие окатыши имеют прочность до 200...230 кг.

## 1.2 Экструзия пылевидных материалов

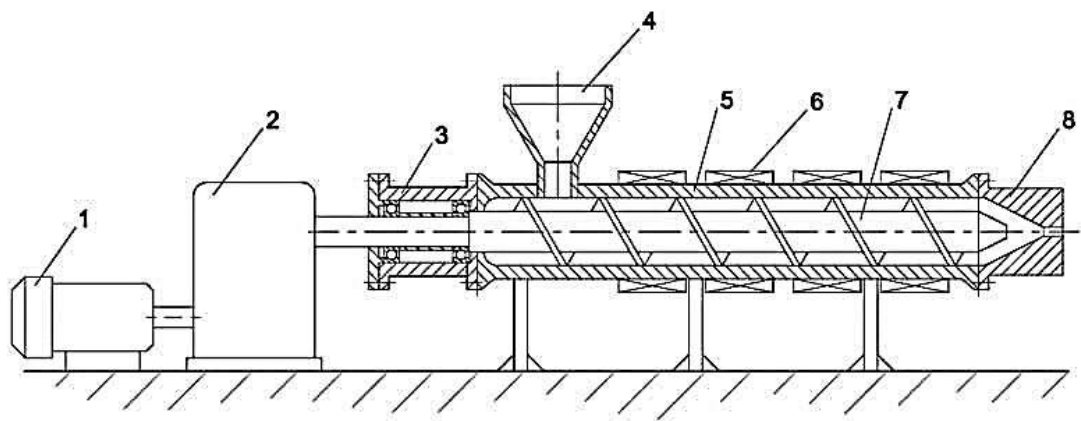
Экструзия (от позднелатинского *extrusio* – выталкивание). Экструзия представляет собой непрерывный технологический процесс, заключающийся в

продавливании высоковязкого материала на основе расплава, либо пастообразной многофазной дисперсной системы, либо металла, через формующий инструмент (экструзионную головку, фильеру), с целью получения изделия с поперечным сечением нужной формы. Обычно используется при формовке полимеров (в том числе резиновых смесей, пластмасс, крахмалсодержащих и белоксодержащих смесей), ферритовых изделий (сердечники), а также в пищевой промышленности (макароны, лапша, кукурузные палочки, и т.п.) [8].

Метод экструзии применим и для рудных материалов, если шихту можно довести до состояния пластичности с помощью воды и (или) добавок-пластификаторов – глины, жидкого стекла, ПВА и др.

Оборудование простое и надежное, основным технологическим оборудованием являются одночервячные, многочервячные, поршневые и дисковые экструдеры, для рудных материалов чаще используют шнековые экструдеры, рисунок 1.6 (они позволяют получить большее давление на смесь на выходе из экструдера).

Прочность экструдированных гранул зависит от крупности шихты, влажности шихты, наличия связующих и давления в фильерах. Сырая прочность экструдированных гранул меньше или на уровне прочности сырых окатышей. Возможно увеличение прочности в результате сушки и прокаливания гранул.



- |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| 1 - ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЬ       | 5 - КОРПУС                 |
| 2 - РЕДУКТОР               | 6 - НАГРЕВАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ |
| 3 - ПОДШИПНИКОВЫЙ УЗЕЛ     | 7 - ШНЕК                   |
| 4 - ЗАГРУЗОЧНОЕ УСТРОЙСТВО | 8 - ЭКСТРУЗИОННАЯ ГОЛОВКА  |

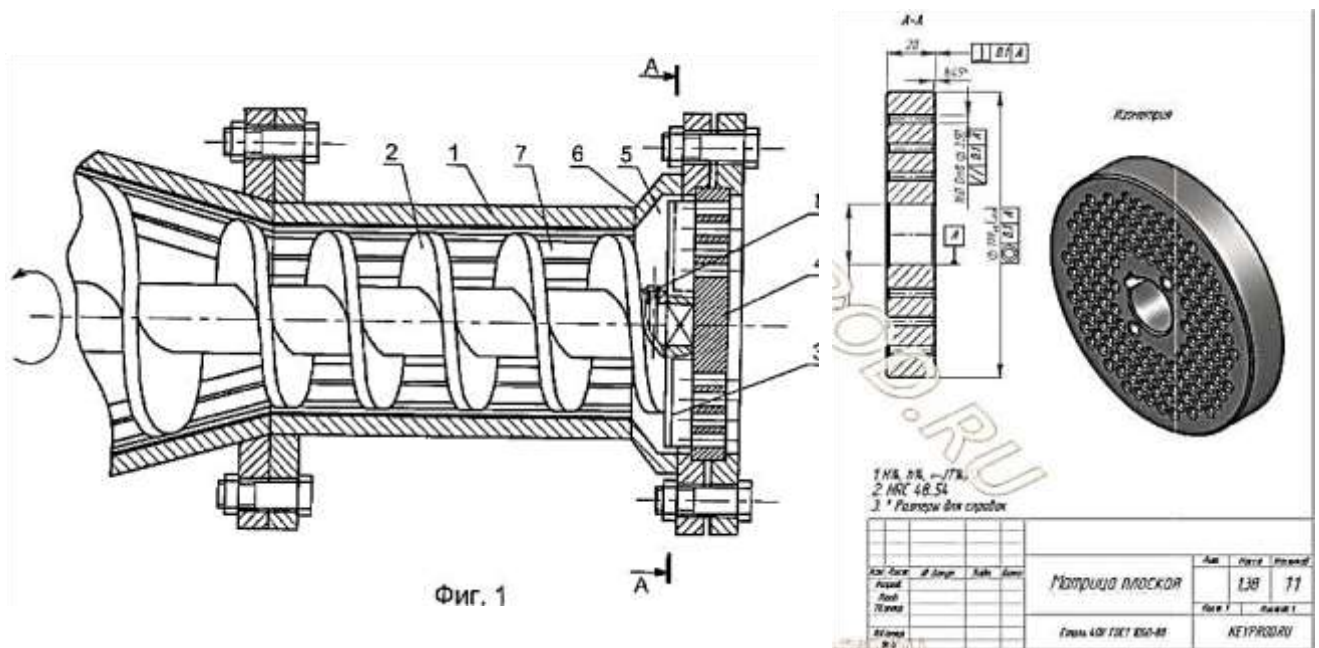


Рисунок 1.6 – Примеры конструкции шнековых экструдеров

### 1.3 Брикетирование пылевидных материалов

Брикетирование – процесс переработки материала в куски геометрически правильной и однообразной в каждом случае формы, практически одинаковой массы – брикеты (франц. *brique*). Универсальный и высокопроизводительный метод окомкования пылевидных материалов, рудных отсеков и техногенных отходов («всеядный» по гранулометрическому составу и свойствам шихтовых материалов). При брикетировании создаются дополнительные сырьевые ресурсы из мелких материалов (преимущественно ископаемых топлив и руд), использование которых малоэффективно или затруднительно, а также утилизируются отходы (пыль, шлаки, металлическая стружка и т.п.).

Принцип действия и примеры продукции приведены на рисунках 1.7, 1.8. Форма и размер брикетов могут изменяться в широких пределах, что задается конфигурацией и размером ячеек в формовочных валках.

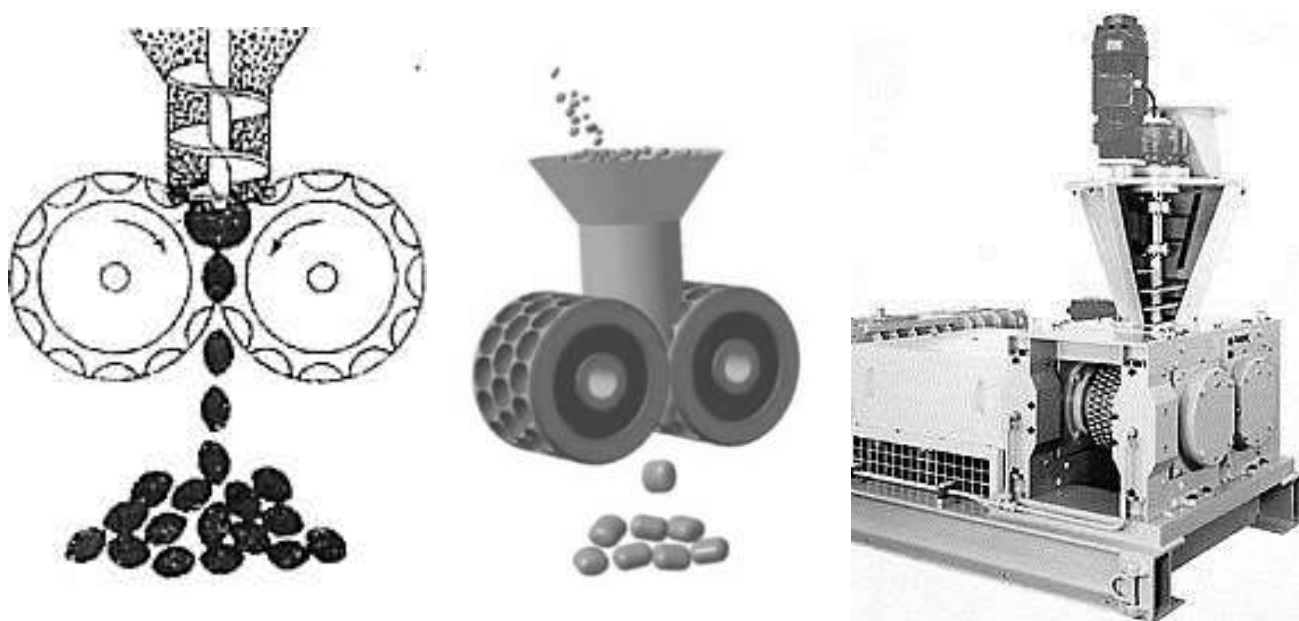


Рисунок 1.7 – Принцип действия и пример валкового брикет-пресса [9]

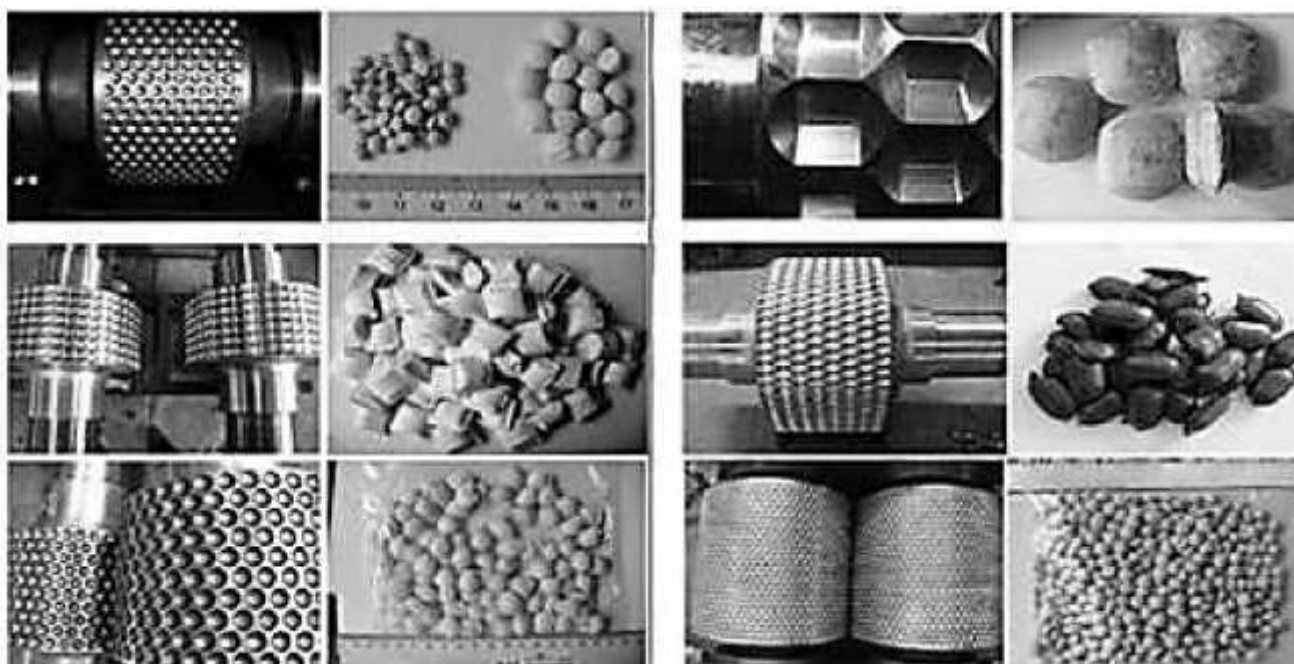


Рисунок 1.8 – Внешний вид ячеек в формовочных валках и примеры производимых брикетов [10]

В зависимости от исходного материала брикетирование производится со связующими (цементирующими, клеящими) веществами при средних давлениях (10...50 МН/м<sup>2</sup>) и без связующих веществ при высоких давлениях (100...200 МН/м<sup>2</sup>). Для получения брикетов высокого качества материал, направляемый на прессование, должен отвечать определённым требованиям (фракционный состав, влажность, температура и пр.). Брикетирование предложено в России в 30-х гг. XIX в. русским изобретателем А. П. Вешняковым, который разработал метод получения прочных брикетов из отходов древесного и каменного угля, назвав этот вид топлива карболеином. В 1858 г. в Германии запущена первая буроугольная брикетная фабрика, а в 1860 г. – каменноугольная с вальцевыми прессами. Брикетирование широко применялось для окускования рудной мелочи во 2-й половине XIX в.

При брикетировании рудной мелочи и пылевидных отходов используются те же связующие, что и в других способах окомкования. Однако для брикет-прессов шихта может быть менее влажной и с меньшим количеством связующего, чем при окатывании и экструзии, т.к. в брикет-прессах нет необходимости обеспечивать пластичное состояние шихты, а приемлемая прочность брикетов во многом обеспечивается плотным механическим сцеплением частиц шихты друг о друга как результат высоких давлений прессования.

Одной из основных характеристик валковых брикет-прессов является давление прессования. Степень уплотнения брикетов увеличивается с увеличением давления прессования нелинейно (рисунок 1.9). До давлений 200...400 кг/см<sup>2</sup> происходит резкое уплотнение шихты, далее темп уплотнения снижается.

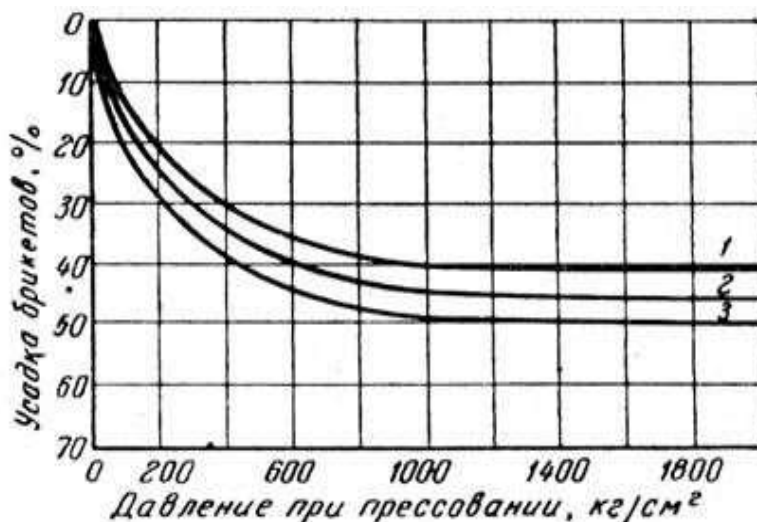


Рисунок 1.9 – Зависимость осадки брикетов от давления прессования [2]:

- 1 – брикеты из титаномагнетита;
- 2 – то же, из марганцевой руды;
- 3 – то же, из охристого бурого железняка

Механизм основной стадии брикетирования-прессования в общем виде представляется следующим образом. При небольшом давлении происходит внешнее уплотнение материала за счёт пустот между частицами. Затем уплотняются и деформируются сами частицы; между ними возникает молекулярное сцепление. Высокое давление в конце прессования приводит к переходу упругих деформаций частиц в пластические, вследствие чего структура брикета упрочняется и сохраняется заданная форма. На характер деформаций сильно влияют физико-химические свойства исходного материала. Повышенные давления прессования имеют очень важный положительный технологический эффект – за счёт сил трения частиц шихты друг о друга происходит разогрев брикетов (иногда до 40...70 °С), т.е. прессование совмещается с процессом сушки и способствует быстрому схватыванию связующего. В результате сырая прочность брикетов увеличивается.

При брикетировании руды исходным материалом служит мелочь руд (отдельно и в смеси с топливом), мелкие и порошкообразные руды цветных металлов, колошниковая пыль доменных печей и другие металлургические отходы. Применяются связующие: известь, различные цементы, жидкое стекло и пр. Брикетирование производится в вальцевых или штемпельных прессах по схеме: дозирование и смешение руды со связующими, прессование смеси, закрепление брикетов для их упрочнения (выдержка, обжиг, пропарка, сушка). Железорудные брикеты направляются в мартеновские или доменные печи, брикеты цветных металлов – в ватержакетные и отражательные печи.

Фирма «Хутт» разработала процесс холодного брикетирования железоникелевой пыли обжиговых печей переработки латеритовых железоникелевых руд во вращающихся печах. Процесс разработан и реализован для фирмы «Ларко» (Греция). В качестве связующего используют 30 % сухой рудной пыли электрофильтров дробильно-сортировочного отделения. Шихту прессуют в вальцовых прессах высокого давления. Производительность установки – 30 т брикетов в 1 ч. Все операции автоматизированы; управляет установкой один оператор, рисунок 1.10.

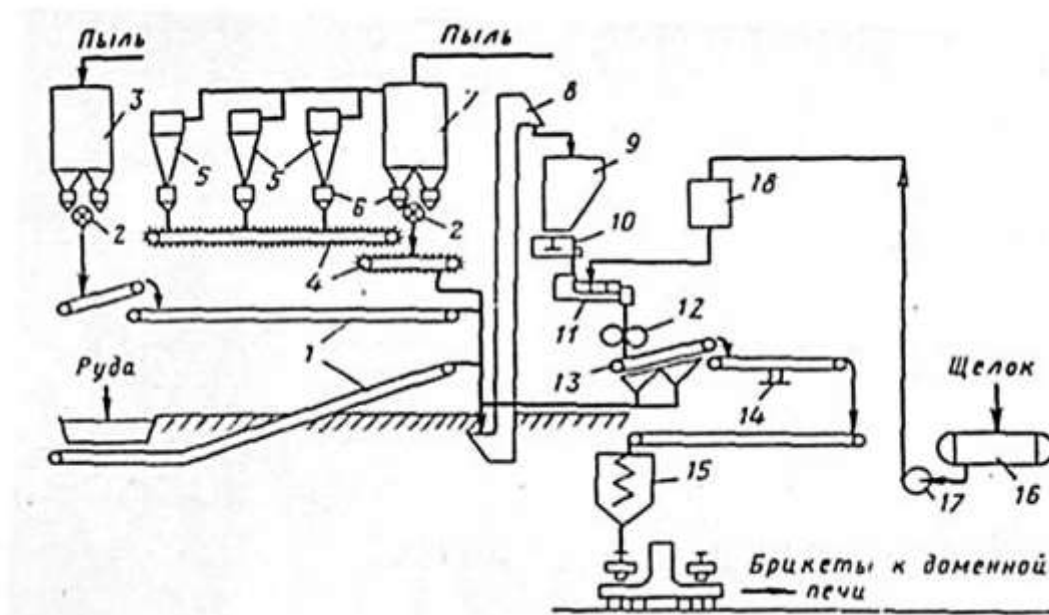


Рисунок 1.10 – Технологическая схема цепи аппаратов (фирма «Хутт») по брикетированию колошниковой пыли [11]:

- 1 – конвейер; 2 – питатель; 3 – пылеуловитель; 4 – скребковый конвейер;  
 5 – циклон; 6 – конусный затвор; 7 – пылеуловитель; 8 – элеватор; 9 – загрузочный бункер;  
 10 – тарельчатый питатель; 11 – смеситель; 12 – вальцовый пресс; 13 – охлаждающий конвейер; 14 – весы; 15 – бункер для брикетов; 16 – ёмкость для щёлока; 17 – насос;  
 18 – дозирочная ёмкость для щёлока

На рисунке 1.11 приведена технологическая схема брикетирования колошниковой пыли фирмы «Аугуст Тиссен Шталь».



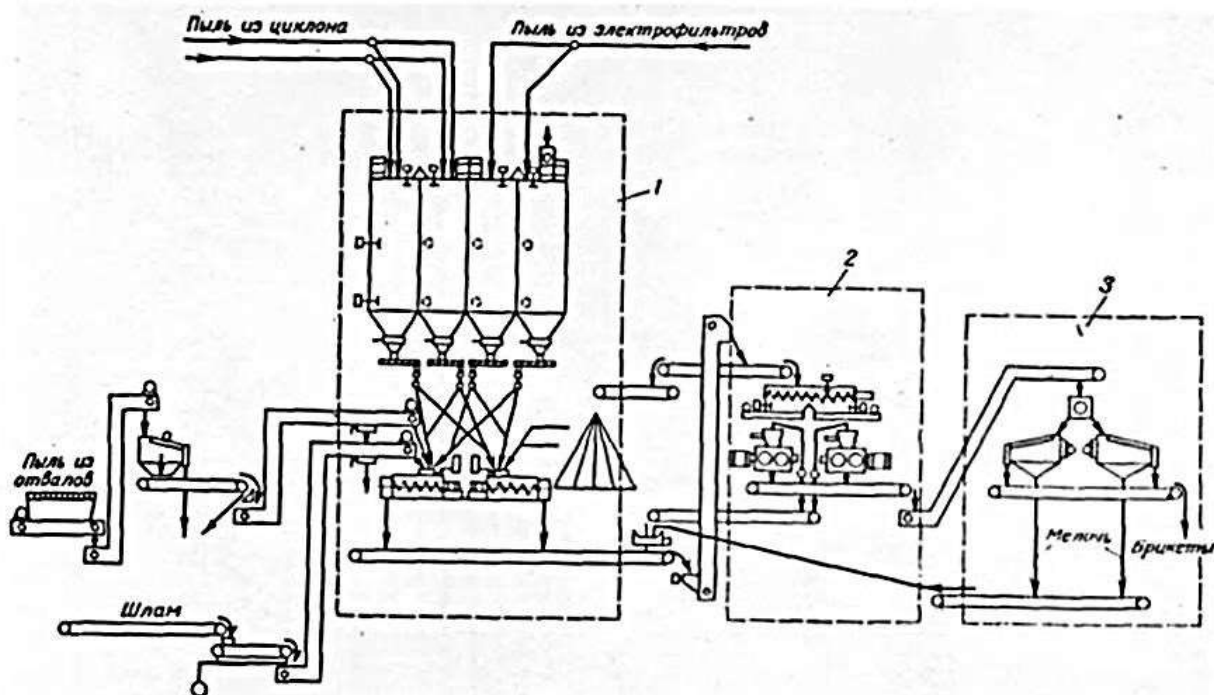


Рисунок 1.11 – Технологическая схема брикетирования колошниковой пыли фирмы «Аугуст Тиссен Шталь» [11]:

- 1 – узел загрузки, дозирования и смешивания сырья;  
 2 – узел брикетирования на вальцовых прессах;  
 3 – узел сортировки брикетов.

#### 1.4 Возможность утилизации окомкованных пылевидных материалов в доменном и агломерационном процессах

Для успешной утилизации окомкованных пылевидных материалов в доменном процессе требуется жесткое соблюдение одного из требований – высокая прочность скомпактированного материала, что не позволит давлению вышележащих слоев шихты раздавить окатыши или брикеты. Положение осложняется тем, что по мере опускания шихты в шахте доменной печи происходит нагрев шихты, а повышение температуры может привести к разупрочнению окомкованного материала.

Доменная печь [12, 13] представляет собой непрерывно действующий аппарат шахтного типа. Загрузка шихты осуществляется сверху, через типовое загрузочное устройство, которое одновременно является и газовым затвором доменной печи. В домне восстанавливают богатую руду, агломерат или окатыши. Иногда в качестве рудного сырья используют брикеты.

Доменная печь состоит из пяти конструктивных элементов: верхней цилиндрической части – колошника, необходимого для загрузки и эффективного распределения шихты в печи; самой большой по высоте расширяющейся конической части – шахты, в которой происходят процессы нагрева материалов и восстановления железа из оксидов; самой широкой цилиндрической части – распара, в котором происходят процессы размягчения и плавления восстановленного железа; суживающейся конической части – заплечиков, где образуется восстановительный газ – монооксид углерода; цилиндрической части – горна, служащего для накопления жидких продуктов доменного процесса – чугуна и шлака. В верхней части горна располагаются фурмы – отверстия для подачи нагретого до высокой температуры дутья – сжатого воздуха, обогащенного кислородом и углеводородным топливом. На уровне фурм развивается температура около 2000 °С. По мере удаления вверх температура снижается, и у колошников доходит до 270 °С. Таким образом, в печи на разной высоте устанавливается разная температура, благодаря чему протекают различные химические процессы превращения руды в металл и шлак.

Схема доменной печи и температурные условия в ней приведены на рисунке 1.12.

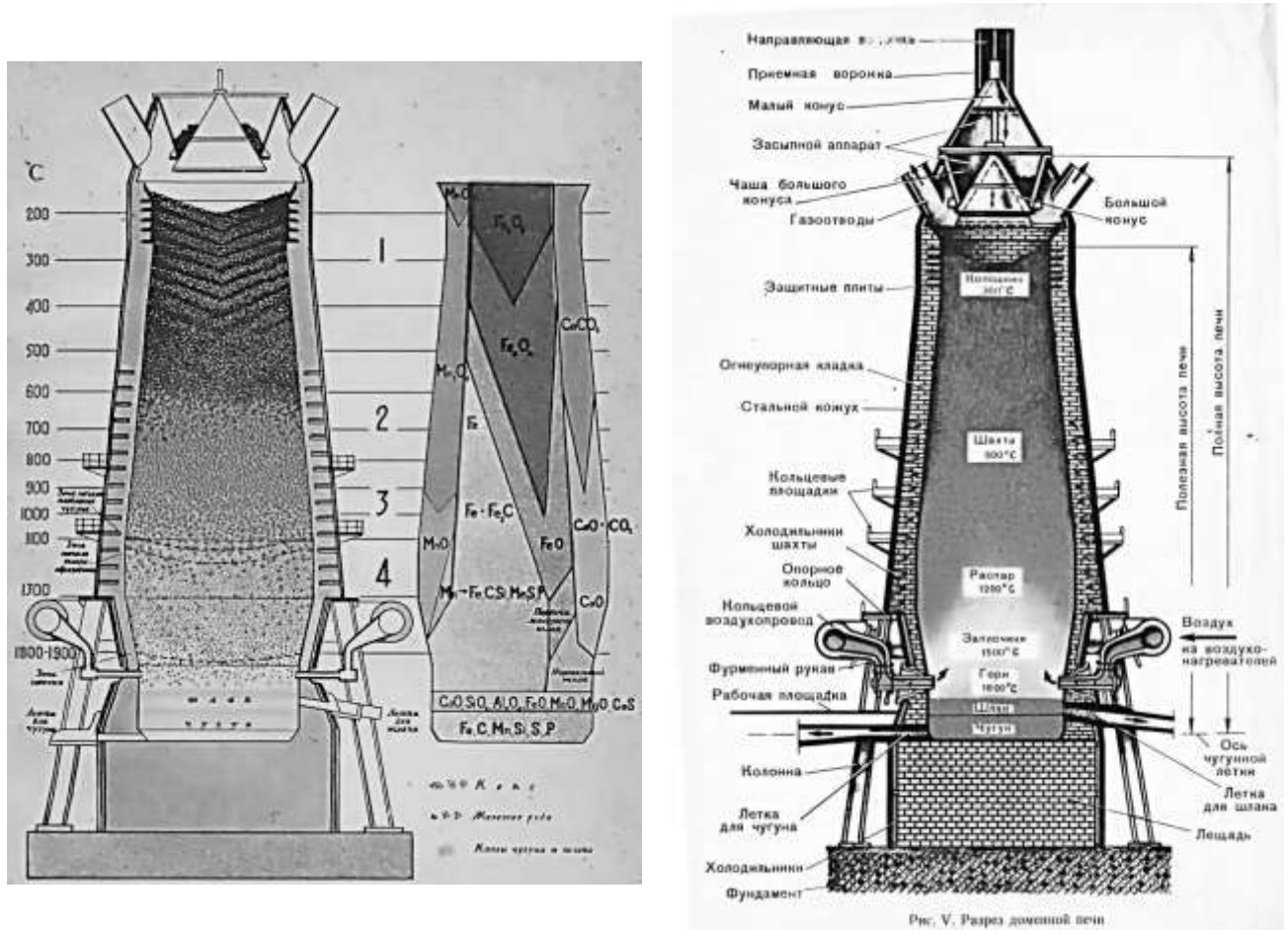


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение действующей доменной печи

Важным параметром является давление вышележащих слоев шихты на нижележащие. По различным оценкам [14] произведение насыпного веса материалов на высоту 20...25 м от уровня засыпи до горизонта фурм представляет собою давление шихты на горизонтальную площадку фурм. При отсутствии трения и подпора снизу оно составляет 20...25 т/м<sup>2</sup> или 2...2,5 ат. Однако в доменной печи насыпной вес шихты изменяется по мере опускания, так как удаляются летучие вещества и плавкие составляющие шихты. В нижних горизонтах печи в твердом виде остается лишь кокс, т. е. самый легковесный компонент, но уплотненный вследствие более тесной укладки. В работающей печи давление шихты на уровне фурм меньше двух атмосфер, так как при движении материалов возникают силы трения о стенки, а в области заплечиков присоединяется реакция опоры.

При движении шихты потеря ее веса на трение о стенки печи составляет 55...60%. Потеря давления газов между горном и колошником для печи среднего размера составляет менее 1 ат и 1,2...1,3 ат для современных больших печей. При большем давлении возникают задержки схода шихты. По-видимому, при этом давлении сила подпора превышает тот «активный вес», под действием которого происходит нормальное опускание материалов в печи. Разность давлений газов в горне и на колошнике составляет около 50% того давления, которое оказывала бы шихта на уровне фурм при отсутствии сил трения и реакций опор. Таким образом, из двух с лишним атмосфер, которые характеризуют давление шихты на горизонтальную площадку в плоскости фурм, около половины поглощается трением и реакциями опор (заплечиков и лещади); остальное компенсируется потерей напора газов в печи таким образом, что давление газов не покрывает полностью остаточного давления, необходимого для опускания шихты. При форсировании печи, превышающем известный предел, возрастает разность давлений газов в горне и на колошнике, и равнодействующая, направленная сверху вниз, может стать меньше силы, направленной снизу вверх. В этом случае наступают неровности и задержки схода шихты, недопустимые при правильном ведении процесса.

Таким образом, окомкованный материал в доменной печи должен выдерживать давление до 1 ат без разрушения.

Агломерация (от лат. *agglomerare* – присоединять, прибавлять) в широком смысле – объединение в единое целое однородных частей. В более узком значении, применительно к металлургии, это процесс формирования агломерата – закристаллизовавшейся пористой массы из рудных частиц в результате их частичного плавления и последующего быстрого охлаждения. Основы процесса агломерации изложены в работах [15–17].

Общая схема конвейерной агломерационной машины приведена на рисунке 1.13. Работает машина следующим образом. Медленно вращающееся колесо в головной части машины захватывает зубцами подкатившуюся внизу тележку и поднимает ее на верхнюю ветвь направляющих, где она прижимается к предыдущей, толкает ее и через нее – все остальные налеты, находящиеся на рабочей ветви машины. При этом последняя тележка в хвостовой части машины переходит на круговой участок направляющих и далее – на «холостую» ветвь машины, имеющую небольшой уклон к головной ее части. Тележка подхватывается зубчатым колесом, поднимается вверх, и цикл повторяется. При подходе к загрузочному устройству палета заполняется шихтой и проходит под зажигательным горном, где осуществляется воспламенение топлива шихты в поверхностном слое. В течение времени, пока тележка находится на рабочей ветви машины, через слой шихты непрерывно просасывается воздух (под действием разрежения в вакуум-камерах, который создает эксгаустер). Скорость движения палет подбирается такой, чтобы за время перемещения тележки от зажигательного горна до последней вакуум-камеры зона горения – формирования агломерата – прошла сверху вниз весь слой (толщиной 200-400 мм). При опрокидывании палеты в конце машины происходит ее освобождение от образовавшегося агломерационного спека.

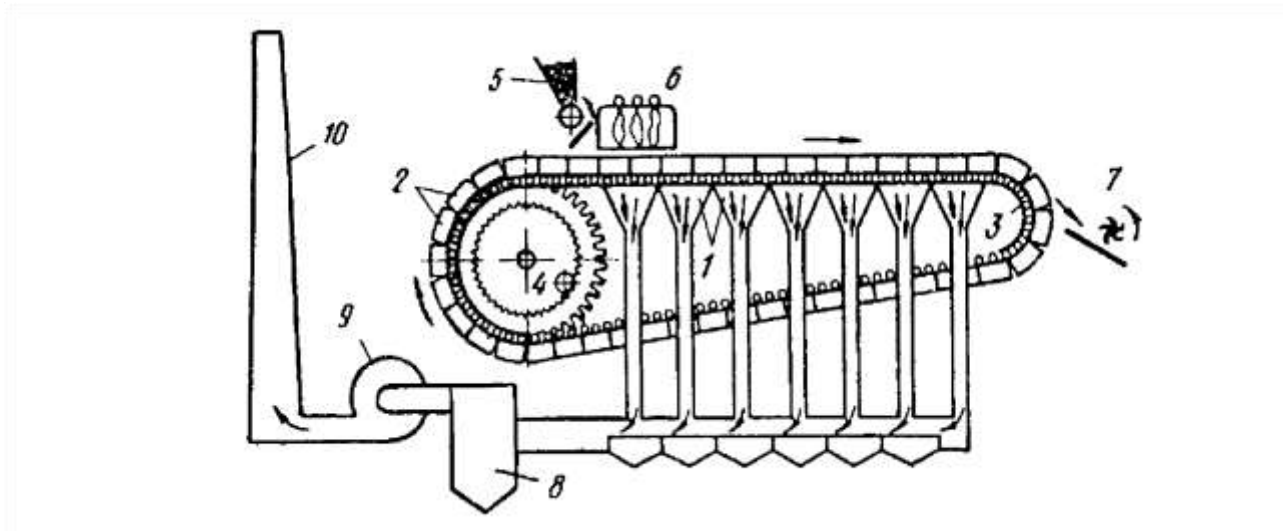


Рисунок 1.13 – Схема конвейерной агломерационной машины:  
 1–вакуум-камеры; 2–спекательные тележки-палеты; 3–хвостовая часть машины;  
 4–привод; 5–загрузочное устройство; 6–зажигательный горн;  
 7–дробилка агломерата; 8–пылеуловитель; 9–вентилятор-эксгаустер; 10–труба

Компоненты шихты увлажняют (для улучшения окомкования), перемешивают и без уплотнения загружают на колосниковую решетку слоем 300...400 мм. Затем включают нагнетатель — вентилятор, работающий на отсос. Под колосниковой решеткой создается разрежение, благодаря которому в слой вначале засасывается поток горячих горновых газов, обеспечивающих «зажигание» шихты, т. е. нагрев

поверхностного слоя примерно до 1200 °С (в течение 1,5...2,0 мин). Поступающий затем в слой в остальное время процесса атмосферный воздух обеспечивает интенсивное горение частиц кокса шихты. В зоне максимальных температур (1400...1450 °С) происходит частичное плавление рудных зерен, их слипание, а затем в ходе последующей кристаллизации образуется пористая структура — агломерационный спек. В каждый момент времени происходит воспламенение нагретых до 700...800 °С частичек топлива в слое шихты, примыкающем к нижней границе зоны горения. Одновременно заканчивается горение частиц топлива на верхней границе зоны горения. В результате этого зона горения, совмещенная с зоной плавления, непрерывно перемещается вниз, в направлении движения газового потока, как бы «внедряясь» в слой исходной шихты и оставляя за собой зону охлаждающегося агломерата.

На рисунке 1.14 приведена структура агломерируемого слоя в середине временного отрезка нахождения шихты на конвейере агломерационной машины. Определяющей зоной является горизонт с максимальной температурой — зона плавления

(2) (зона формирования агломерата). Выше этой зоны находится слой пористого агломерационного спека (1). В расположенной ниже зоне интенсивного нагрева (3) происходит быстрый нагрев спекаемого материала — со скоростью до 800 град/мин. и такое же быстрое охлаждение продуктов горения. Выходя из этой зоны, газ с температурой 300...400 °С попадает во влажную шихту — образуется зона сушки (4). В этой зоне газ охлаждается до 50...60 °С и покидает ее, насыщенный парами воды. В расположенной ниже холодной шихте (15...20 °С) газ охлаждается, становится пересыщенным, и часть паров воды в этой зоне конденсации (6) в виде капелек осаждаются на комочках шихты, увеличивая их влагосодержание. Так как скорость движения зоны конденсации в несколько раз больше скорости перемещения по слою зоны сушки, между этими зонами со временем образуется слой переувлажненной шихты (5). При этом быстро уменьшается толщина слоя исходной шихты (7). «Развертка» структуры агломерируемой шихты по длине машины представлена на рисунке 1.15.

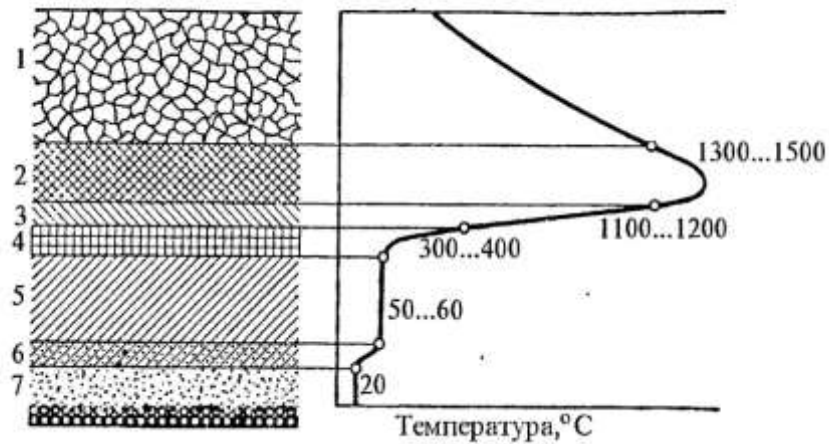


Рисунок 1.14 – Структура агломерируемого слоя и распределения температур в отдельных его зонах

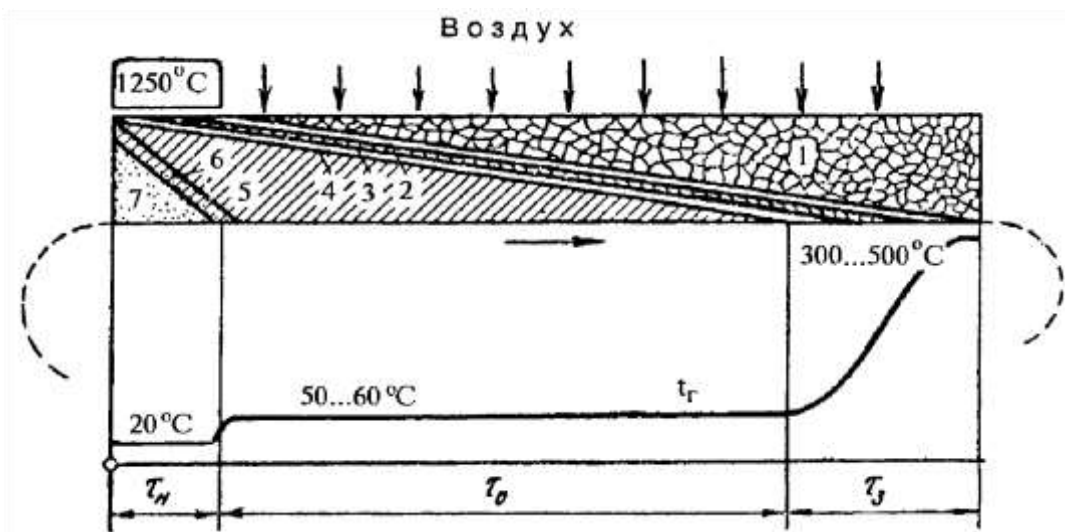


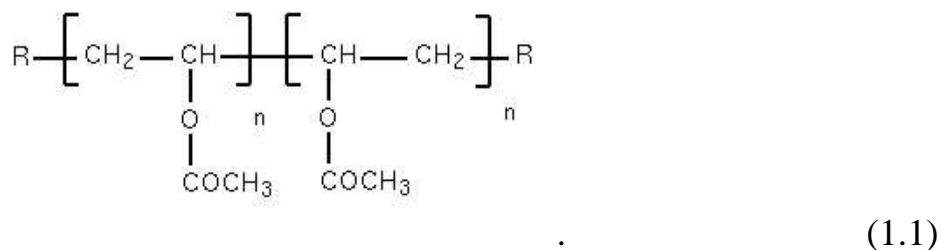
Рисунок 1.15 – Схема расположения отдельных зон в агломерируемой шихте. Таким образом, из-за малой толщины слоя шихты особых требований по прочности к исходным материалам не предъявляется.

### 1.5 Связующие вещества

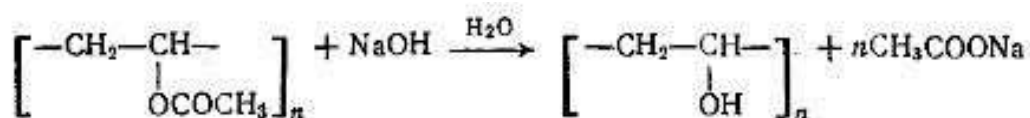
Для придания брикетам прочности используют различные виды связующих материалов. Ниже рассмотрены свойства основных из них.

#### Водный раствор клея ПВА

ПВА (поливинилацетат) представляет собой [18] водорастворимый полимер, имеющий формулу:



Жидкое нетоксичное вещество, не имеет запаха, плотность 1,191 г/см<sup>3</sup>. Вяжущие



свойства обеспечиваются полимеризацией в результате гидролиза и высыхания:

(1.2)

После высыхания превращается в подобие пластмассы.

### Водный раствор силиката натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> («жидкое стекло»)

Свойства водных растворов силиката натрия подробно рассмотрены в работе [19].

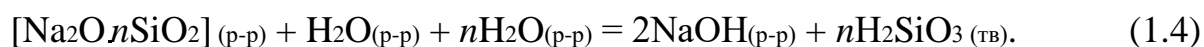
Связь модуля  $M$  жидкого стекла, плотности раствора  $\rho$  и концентраций оксидов:

Модуль $M$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , мас. %	Na <sub>2</sub> O, мас. %	SiO <sub>2</sub> , мас. %	SiO <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> O
2,00	1,473	40,02	13,62	26,40	66/34
2,44	1,473	41,75	12,41	29,34	70/30

Модуль жидкого стекла вычисляется на основе результатов химического анализа по формуле:  $m(\text{SiO}_2)$

$$M = \frac{n(\text{SiO}_2) \cdot M(\text{SiO}_2)}{m(\text{Na}_2\text{O})} + \frac{m(\text{SiO}_2) \cdot M(\text{Na}_2\text{O})}{m(\text{Na}_2\text{O})} + \frac{m(\text{SiO}_2) \cdot 1,032}{m(\text{Na}_2\text{O})} \cdot M(\text{SiO}_2) \quad (1.3)$$

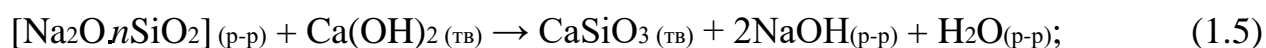
Вяжущие свойства жидкого стекла обеспечиваются в результате гидролиза силиката натрия с образованием геля кремниевой кислоты:



При высушивании жидкое стекло теряет влагу, при 200 °С потери составляют около 93 % от массы всей влаги. При этом формируется весьма прочная стекловидная структура в виде кремнекислородного каркаса; катионы Na связаны в ней ионной связью с боковыми или концевыми атомами кислорода, то есть с кремнекислородными тетраэдрами, имеющими свободные вершины. Полученная структура жидкого стекла является аморфной и однородной, что и придает ей высокую прочность. По мере нагрева в структуре жидкого стекла образуются кристаллические фазы, которые играют роль инородных включений – надрезов, нарушающих сплошность пленок и концентрирующих напряжения, возникающие при охлаждении образца». «...считается, что наибольшее снижение остаточной прочности наблюдается в интервале 500...600 °С, вызванное, в основном, модификационными изменениями кварца. Повышение прочности смесей в интервале 700...1000 °С зависит от степени раскристаллизованности стеклообразного вещества и содержания безводных силикатов натрия. Процесс упрочнения смесей после нагрева до 800...900 °С в значительной мере зависит от вязкости расплава и количества образовавшейся жидкой фазы (силиката натрия) в смеси, что подтверждается теоретическим подсчетом и опытными данными.

#### **Гидроксид кальция Ca(OH)<sub>2</sub> («пушонка»).**

При смешивании гидроксида кальция и жидкого стекла протекают реакции образования силикатов кальция:



Во время последующей выдержки силикаты кальция образуют с молекулами воды твердые кристаллогидраты (по аналогии с твердением цемента), что придает связке дополнительную прочность.

#### **Глины**

К пластичным материалам относят глины и каолины [20]. Глина представляет собой осадочную горную породу, состоящую из:

- каолинита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- монтмориллонита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;
- иллита (гидрослюды)  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и других глинистых минералов, придающих ей пластические свойства, и примесей (кварцевых, карбонатных, железистых, сульфатных, органических,



растворимых солей и др.). В техническом понимании глина представляет собой осадочную горную породу, которая во влажном состоянии легко формуется, при высыхании становится твердой и хрупкой, сохраняя приданную ей форму, а после обжига теряет восприимчивость к воздействию воды и переходит в необратимое камнеподобное состояние.

Пластинчатое строение кристаллической решетки глинистых минералов обуславливает относительно свободное перемещение отдельных частиц глин при затворении их водой. Этим объясняется их пластичность. Свойства этих минералов различны, что связано с особенностями строения их кристаллических решеток.

Каолинит отличается плотным строением кристаллической решетки, в связи с чем он плохо присоединяет воду при увлажнении и легко отдает ее при сушке. Каолинит повышает огнеупорность глин.

Кристаллическая решетка монтмориллонита отличается неплотным строением, она очень подвижна, способна присоединять и прочно удерживать большое количество воды. Монтмориллонитовые глины отличаются очень большой набухаемостью, пластичностью, но капризны в сушке.

Иллит по своим свойствам и, прежде всего, по отношению к воде занимает промежуточное положение между каолинитом и монтмориллонитом.

При обжиге происходят сложные физико-химические процессы в глинообразующих минералах, примесях, содержащихся в глинах, и добавках. При нагревании до 200 °С происходит досушка изделия и удаление физически связанной воды. При дальнейшем повышении температуры до 300–400 °С происходит окисление органических примесей или добавок, выделение летучих и их сгорание. Выгорание коксового остатка происходит при 700–800 °С. Оно должно завершиться в период, когда керамический черепок еще остается пористым и газопроницаемым, иначе могут произойти деформации и растрескивание изделий.

При нагревании глинистых минералов до 500–600 °С (для каолинита) и до 700 °С и выше (для других минералов) происходит их дегидратация с разрушением кристаллической решетки и потерей глиной пластичности. При более высоких температурах (до 830–850 °С) происходит распад глинистых минералов на первичные оксиды с образованием  $\gamma$ -глинозема и кремнезема. В интервале 920–980 °С  $\gamma$ -глинозем переходит в  $\alpha$ -глинозем и начинает образовываться новый минерал – муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

Интенсивность этого процесса увеличивается в интервале 1000–1200 °С.

Муллит является наиболее ценным кристаллическим новообразованием в керамических материалах, оказывающим решающее влияние на прочность, термостойкость и другие свойства изделий. В гидрослюдистых и монтмориллонитовых глинах наряду с муллитом в интервале 850–1200 °С

образуются шпинели, которые при 1300 °С расплавляются в стекле. При 1200–1240 °С происходит кристаллизация кристобалита из аморфного кремнезема. Кристобалит препятствует спеканию глины, снижает термостойкость изделий, разрыхляет образующийся при обжиге черепок и увеличивает его водопоглощение. Вредное действие кристобалита может быть ослаблено введением тонкомолотого нефелинового сиенита и полевошпатных добавок, интенсифицирующих процесс образования стеклофазы, растворяющей кристобалит. В примесях, содержащихся в глинах, и добавках при обжиге изделий тоже происходят физико-химические процессы. Песчаные примеси, представленные в основном  $\beta$ -кварцем, претерпевают модификационные превращения с объемными изменениями, наиболее значительными при 573 °С (переход в  $\alpha$ -кварц) и 1050 °С (переход в  $\alpha$ -кристобалит). Образовавшиеся при обжиге модификации кварца в процессе охлаждения изделия переходят в  $\beta$ -форму тоже с объемными изменениями, которые могут привести к растрескиванию черепка. Кроме того, при охлаждении изделий в них могут возникнуть напряжения в результате перехода материала из пиропластического состояния в хрупкое и наличия перепада температур по объему изделия. В связи с этим при обжиге керамических изделий, особенно в период охлаждения в определенных температурных интервалах (800–780 °С, 650–500 °С, 300–200 °С), необходимо уменьшить скорость изменения температуры для локализации напряжений от модификационных превращений кварца, от перепада температур и перехода материала в камнеподобное состояние. Карбонатные примеси при нагревании разлагаются с выделением  $\text{CO}_2$ , а оставшийся  $\text{CaO}$ , вступая в реакцию с компонентами глины, образует легкоплавкие стекла, снижающие температурный интервал ее спекания, что ухудшает условия обжига и может привести к деформациям изделий. Железистые примеси при обжиге в окислительной среде не оказывают существенного влияния на качество изделий, а при обжиге в восстановительной среде при температуре ниже 1000 °С восстанавливаются в закисные формы, образуя легкоплавкие железистые стекла и способствуя уплотнению керамического черепка.

Все рассмотренные процессы, происходящие в глинистых минералах, добавках и примесях, в значительной мере взаимосвязаны. В результате взаимодействия различных компонентов шихты происходит спекание керамических масс. Спекание происходит за счет сил поверхностного натяжения образующейся жидкой фазы (жидкостное спекание), реакций в твердой фазе и кристаллизации новообразований. Спекание сопровождается огневой усадкой изделий. Чем выше температура, тем больше образуется жидкой фазы и тем в большей степени химически активный расплав растворяет твердые компоненты массы с образованием новых соединений, следовательно, интенсивнее происходит спекание. Однако избыток расплава может привести к деформации изделий.

Спеканию способствует дисперсность исходных компонентов массы: чем выше дисперсность, тем больше поверхность контакта частиц и выше их реакционная способность. Восстановительная газовая среда расширяет интервал спекания, интенсифицирует процесс спекания и снижает его температуру на 100...150 °С. Однако при этом наблюдается недожог топлива и очень интенсивно происходят усадочные процессы, которые могут привести к деформациям изделий.

## **1.6 Цель и задачи работы**

Цель работы: опробовать возможность окомкования пылевидных материалов – отсевов руды и кокса, пыли и шлама системы газоочистки, – которые образуются на АО «Саткинский чугуноплавильный завод» при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца доменным способом.

Задачи работы:

- определить химический состав пыли и шлама;
- изучить физико-химические превращения пыли и шлама, а также связующих при нагреве до 1000 °С;
- опробовать способы: окатывание, экструзия, брикетирование, – для окомкования пылевидных марганецсодержащих материалов, образующихся на АО «Саткинский чугуноплавильный завод».

**Выводы по разделу один.** Проанализированы существующие способы окомкования пылевидных материалов; рассмотрены свойства наиболее доступных связующих; сделаны выводы о применимости существующих способов окомкования для утилизации пылевидных материалов на АО «Саткинский чугуноплавильный завод». **2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

### **2.1 Образцы пыли и шлама**

Циклонную пыль использовали в состоянии поставки. Влажный шлам перед проведением работ просушили до постоянной массы при температуре 95 °С, затем шлам перетёрли в шаровой мельнице (вернули шлам к естественному гранулометрическому состоянию, которое он имел в шламоотстойнике). Образцы пыли и шлама приведены на рисунке 2.1.



циклонная пыль

просушенный шлам

перетёртый шлам

Рисунок 2.1 – Образцы пыли и шлама

*Химический состав образцов.* Метод анализа химического состава – рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) на электронном микроскопе JEOL JSM-7001F. РСМА имеет несколько особенностей: атомы водорода не определяются (поэтому нет возможности определить состав гидроксидов); углерод определяется на пределе чувствительности, поэтому анализ дает завышенные концентрации углерода (обычно даже в безуглеродистых веществах уровень фона по углероду колеблется от 4 до 10%). По кислороду также получаются завышенные значения. Поэтому основным методом обработки первичных данных является пересчет состава по катионам на возможные соединения, количество кислорода получается автоматически как сумма кислорода во всех соединениях.

Первичные результаты по содержанию химических элементов были пересчитаны двумя способами (таблица 2.1): – сначала на оксиды, элементы и п.п.п; – затем на вещества с учетом их вероятного физического состояния в пыли и шламе. В этом способе приходится делать допущения о возможной конкретной форме существования веществ, поэтому его точность меньше. При расшифровке состава полезны дополнительные сведения других методов анализа, например, рентгенофазового и дериватографического.

Таблица 2.1 – Химический состав образцов пыли и шлама

Состав по оксидам, солям и п.п.п.			Состав по веществам		
Вещество	Шлам, мас. %	Пыль, мас. %	Вещество	Шлам, мас. %	Пыль, мас. %
Na (соль)	0,37	0,42	Na (соль)	0,37	0,42

Na <sub>2</sub> O	0,37	2,22
MgO	6,63	4,81
–	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,63	4,91
SiO <sub>2</sub>	18,64	15,75
SO <sub>2</sub> (соль)	2,04	2,34
Cl (соль)	0,09	0,12
K (соль)	0,62	0,71
K <sub>2</sub> O	0,02	2,13
CaO	13,44	17,61
–	–	–
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,38
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,06	27,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	3,70
CuO	0,36	0,26
Итого:	64,83	83,17
п.п.п.	24,00	14,80
Сумма:	88,83	97,97

Na <sub>2</sub> O	0,37	2,22
MgO	0,00	4,81
MgCO <sub>3</sub>	13,88	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,63	4,91
SiO <sub>2</sub>	18,64	15,75
SO <sub>2</sub> (соль)	2,04	2,34
Cl (соль)	0,09	0,12
K (соль)	0,62	0,71
K <sub>2</sub> O	0,02	2,13
CaO	0	0,14
CaCO <sub>3</sub>	24,00	31,21
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,38
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,06	27,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	3,70
CuO	0,36	0,26
Итого:	82,64	96,90
H <sub>2</sub> O (крист.)	6,20	1,10
Сумма:	88,84	98,00

в т.ч. Mn в т.ч.	12,57	19,35	Mn
в т.ч. Fe в т.ч.	0,29	2,58	Fe

12,57	19,35
0,29	2,58

По химическому составу пыль представляет собой обедненную марганцевую руду. Невязка баланса на 100% связана с неопределенностью формы нахождения марганца в материалах, особенно в шламе. Марганец условно представлен в виде Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, хотя в шламе реально присутствуют и гидроксиды MnO(OH), и карбонаты MnCO<sub>3</sub>, которые увеличивают реальную массу материала.

Результаты анализа образцов, выполненные в ЦЗЛ АО «СЧПЗ» в разное время, приведены на рисунке 2.2. Разница результатов анализов может быть связана с тем, что анализы выполнены из разных образцов шлама и пыли.

	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	ZnO	п.п.п.	Сумма	в т.ч. (?) С
Пыль	20,52	23,03	2,26	25,35	6,46	5,52	1,16	4,50	88,80	23,25
Шлам	16,68	21,51	2,26	19,23	1,77	5,02	4,01	23,19	93,67	7,45

	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	п.п.п.	Сумма
Пыль	14,00	14,61	4,95	35,28	6,57	17,61	93,02
Шлам	21,36	22,41	6,06	17,64	1,03	20,71	89,21

Рисунок 2.2 – Результаты анализа химического состава пыли и шлама (ЦЗЛ АО «СЧПЗ»)

## 2.2 Связующие вещества

На рисунке 2.3 приведены данные о связующих, приобретенных в розничной торговой сети. Также использовали цемент марки М-400 и специально подготовленный литейный бентонит (предоставлен лабораторией кафедры «Металлургия и литейное производство» ЮУрГУ).

Жидкое

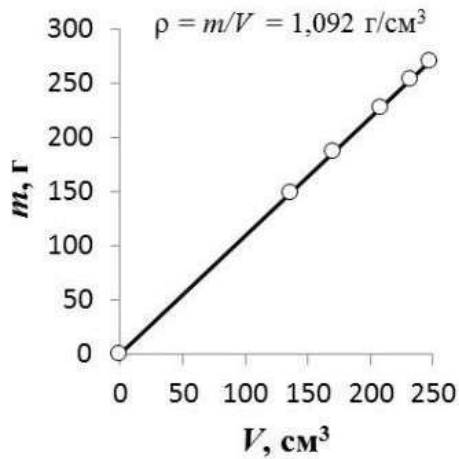
«Пушонка»

стекло      Клей ПВА      (Ca(OH)<sub>2</sub> с примесями CaO и CaCO<sub>3</sub>)

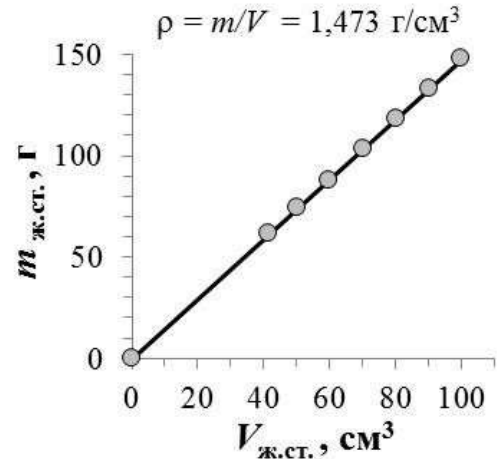
Рисунок 2.3. Этикетки с упаковки связующих

Определена весовая плотность жидкого стекла и клея ПВА – методом последовательного взвешивания в мерном цилиндре увеличивающихся объемов жидкости. Результаты определений приведены на рисунке 2.4. По весовой плотности оценена концентрация связующего в водном растворе (эти сведения необходимы для учета количества воды, вносимой в шихту со связующим):

- клей ПВА:                    1,092 г/см<sup>3</sup> (52 мас.% H<sub>2</sub>O);
- жидкое стекло:            1,473 г/см<sup>3</sup> (≈ 56 мас.% H<sub>2</sub>O).



клей ПВА



жидкое стекло

Рисунок 2.4 – Графики для определения весовой плотности жидких связующих

### 2.3 Гранулометрический состав пылевидных материалов

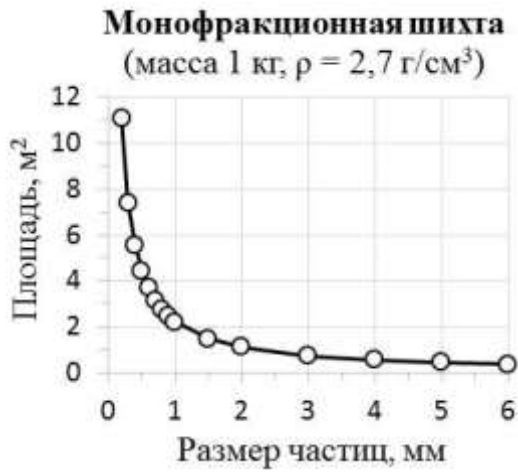
Сведения о гранулометрическом составе материалов необходимы для оценки площади поверхности, которую необходимо покрыть связующим при изготовлении брикетов.

Удельная поверхность рассчитывается по формулам:

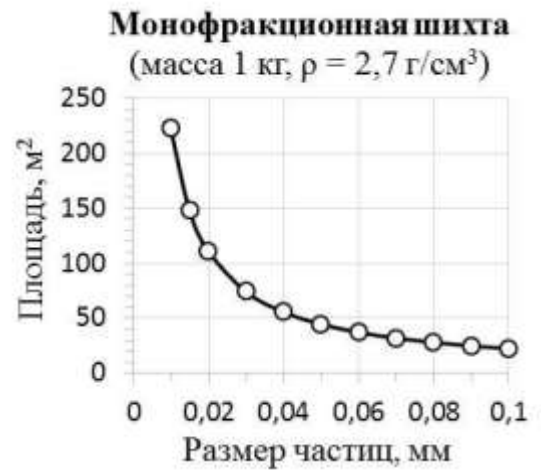
Форма частицы	Характерный размер	На единицу объема, $\text{м}^2/\text{м}^3$	На единицу массы, $\text{м}^2/\text{кг}$
куб	ребро куба $a$	$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{пов}}}{V} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a}$	$S_{\text{уд}} = \frac{6a^2 \cdot N}{m} = \frac{6}{\rho a}$
шар	диаметр шара $d$	$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{пов}}}{V} = \frac{\pi d^2}{\frac{\pi d^3}{6}} = \frac{6}{d}$	$S_{\text{уд}} = \frac{\pi d^2 \cdot N}{m} = \frac{6}{\rho d}$

Таким образом, расчетные формулы не зависят от формы частицы (куб или шар), а определяются характерным размером частиц.

Площадь поверхности резко увеличивается при уменьшении размеров частиц (рисунок 2.5).



а) крупные частицы



б) мелкие частицы

Рисунок 2.5 – Суммарная площадь поверхности в зависимости от размера частиц

Результаты экспериментального определения фракционного состава пыли, шлама, отсевов руды Маматван ( $-0,8 \text{ мм}$ ), «пушонки»  $\text{Ca(OH)}_2$ , а также расчетные значения суммарной площади поверхности частиц приведены на рисунке 2.6.



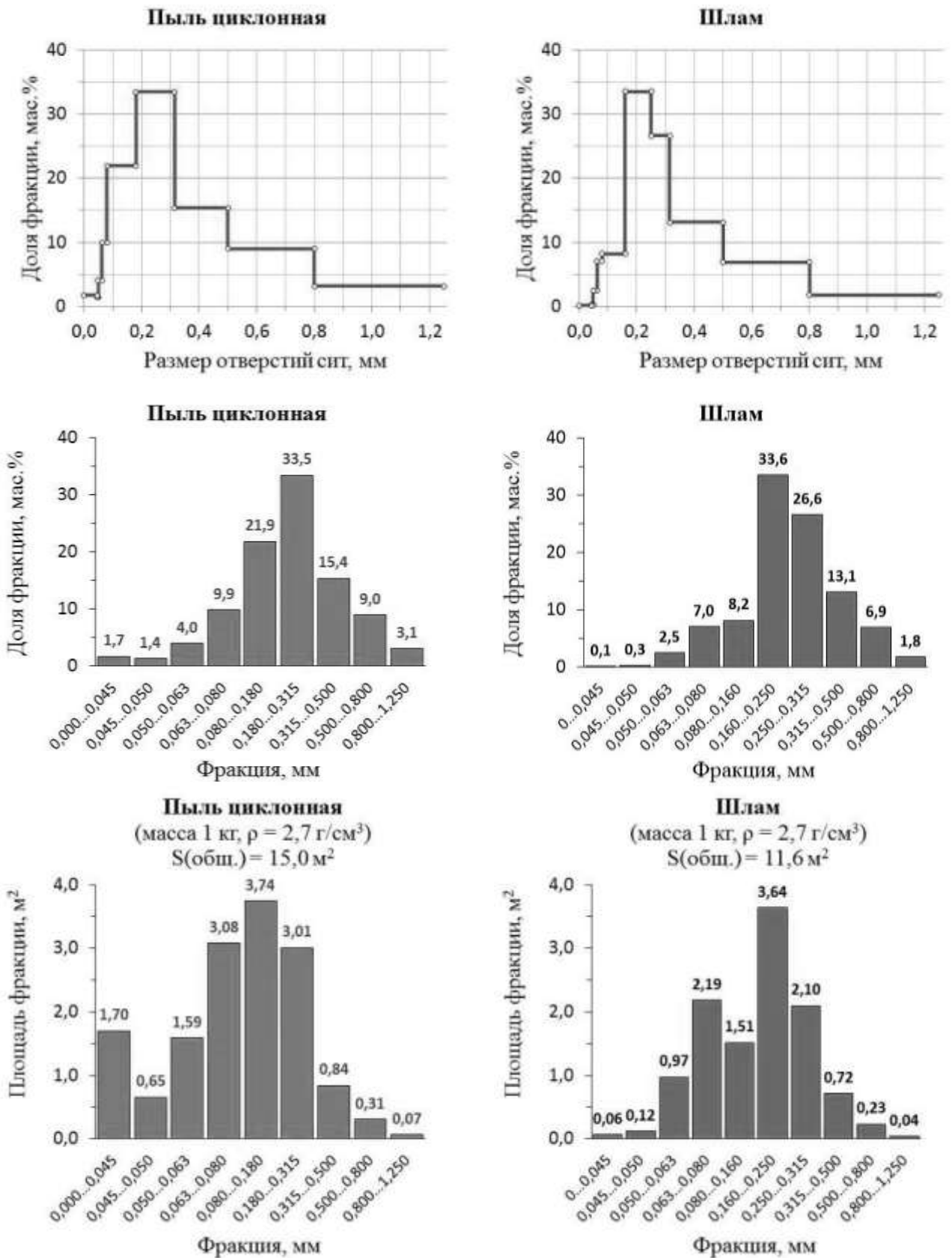


Рисунок 2.6 (начало) – Фракционный состав пыли и шлама, суммарная площадь поверхности частиц

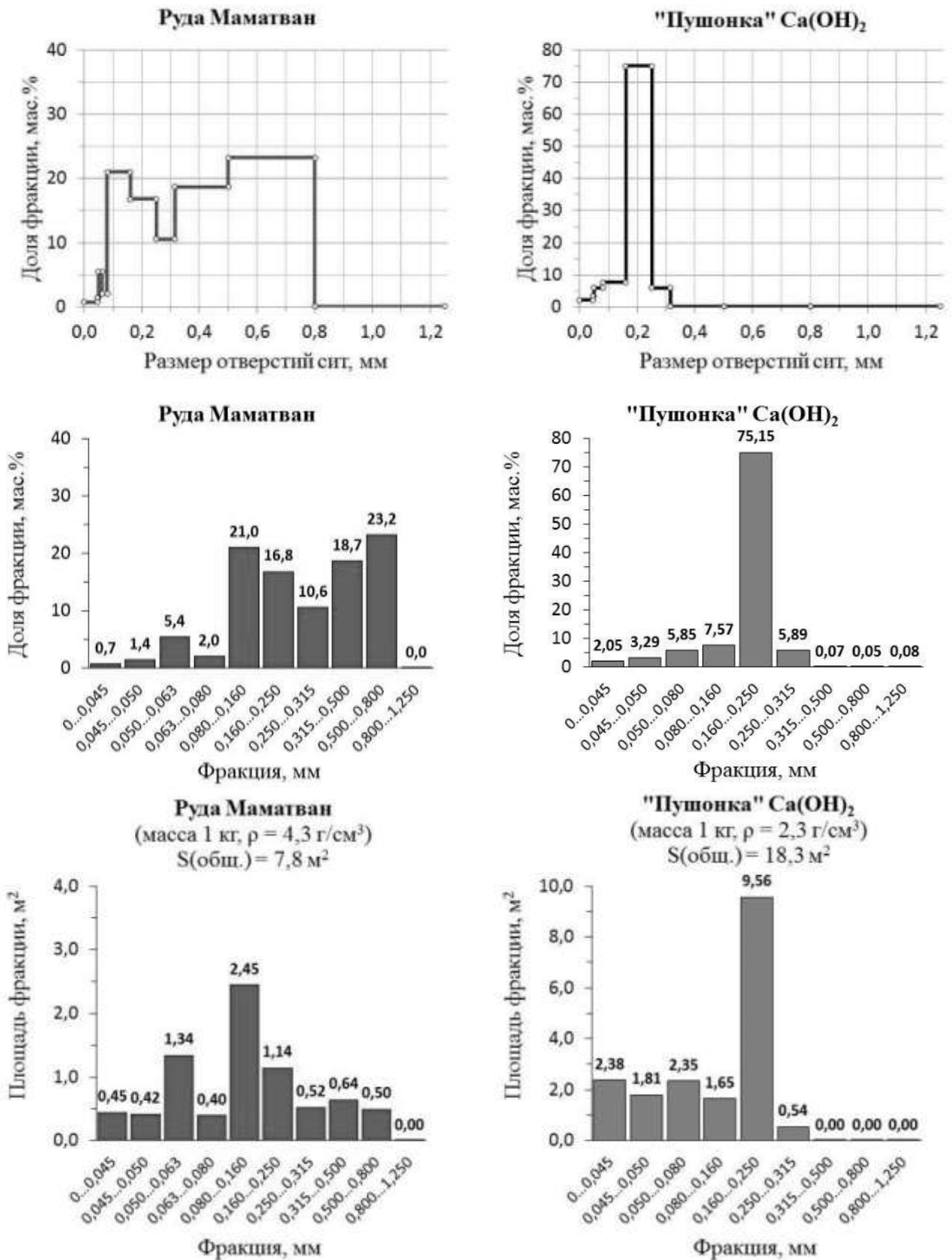


Рисунок 2.6 (окончание) – Фракционный состав отсевов (-0,8 мм) руды Маматван и «пушонки» Ca(OH)<sub>2</sub>, суммарная площадь поверхности частиц

Пыль и шлам имеют примерно одинаковый гранулометрический состав. В пыли чуть больше доля мелких фракций, поэтому и больше удельная поверхность. Отсевы руды Маматван имеют незначительную долю пылевидной фракции менее 0,080 мм. «Пушонка» представляет собой узкофракционный материал 0,160...0,250 мм.

При увеличении поверхности частиц шихты одно и то же количество связующего будет распределено более тонким слоем по поверхности частиц. Кроме того, при некачественном смешивании мелкодисперсной шихты со связующим возможно, что не все частицы шихты будут покрыты связующим. В результате этих факторов прочность брикетов из дисперсной шихты может оказаться меньше.

Выполнено экспериментальное исследование холодной прочности брикетов (при 20 °С) из шихт различного фракционного состава. Шихта РК (80% руда + 20% кокс) – крупнодисперсная, фракции менее 1,0 мм; шихта ПШ (50% пыль + 50% шлам) – мелкодисперсная. Использовано нейтральное связующее (т.е. химически не взаимодействующее с компонентами шихты) – клей ПВА (48% чистого ПВА). Действительно, прочность брикетов из крупной шихты больше, чем из мелкой шихты (рисунок 2.7).

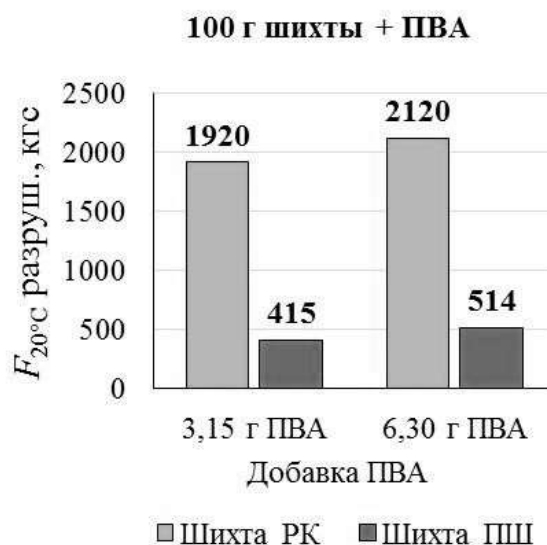


Рисунок 2.7 – Холодная прочность брикетов из шихт с различным фракционным составом (давление прессования 210 атм)

## 2.4 Термический анализ компонентов шихты

Термический анализ необходим для понимания физико-химических процессов, происходящих с компонентами шихты при нагреве окомкованного материала.

Распад компонентов шихты с удалением газообразных веществ, перестройка кристаллической структуры минералов может привести к изменению прочности окомкованного материала при нагреве, а это необходимо учитывать в технологии.

Термический анализ выполнен с использованием термоанализатора с масспектрометрическим определением состава отходящих газов Netzsch STA 449C “Jupiter” и дериватографа Q-1500D.

Результаты анализов представлены в виде дериватограмм. Для расшифровки дериватограмм необходимы сведения по отдельным веществам, их берут из атласов дериватограмм, либо проводят дериватографический анализ индивидуальных веществ. Также можно использовать литературные данные об интервалах термического распада веществ в табличной форме.

На рисунках 2.8, 2.9 приведены результаты дериватографического исследования разложения шлама и пыли при нагреве до 1000 °С на воздухе.

В шламе содержится большое количество связанной воды – поэтому потери массы до 500 °С большие (5 %), в этот период удаляется адсорбционная влага и разлагаются гидроксокарбонаты марганца, магния и кальция. Второй этап потери массы связан с разложением карбонатов магния и кальция.

В пыли первый этап потери массы (1,5 %) соответствует удалению адсорбционной влаги и разложению небольшого количества гидроксидов. После 500 °С начинается распад карбонатов магния и кальция, входящих в состав пылинок руды. После 900 °С потери массы связаны с удалением кислорода при превращении  $Mn_2O_3$  в  $Mn_3O_4$ .

В шламе карбонаты представлены доломитом  $CaMg(CO_3)_2$ , распад которого заканчивается при 800 °С. В пыли большая часть карбонатов представлена известняком  $CaCO_3$ , поэтому распад карбонатов заканчивается при более высоких температурах – при 870...940 °С. Возможные превращения описаны в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характерные температурные интервалы на дериватограммах и возможные превращения с веществами

$\Delta T$	Возможные превращения	Справочные данные
20...300 °С	начало интенсивного распада гидроокисей марганца, железа, алюминия; кристаллогидратов сульфатов кальция, натрия, калия	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (180...220) – дегидратация и выделение $H_2O$ $Fe(OH)_3$ (100...300) – распад до $Fe_2O_3$ и выделение $H_2O$ $Al(OH)_3$ (120...450) – распад до $Al_2O_3$ и выделение $H_2O$ $MnO \cdot MnO_2 \cdot xH_2O$ (50...200) – распад до $MnO_x$ , выделение $H_2O$

300...600 °C	распад гидроксокарбоната магния, гидроксида кальция, карбоната марганца	MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (275...375) – выделение 2H <sub>2</sub> O MgCO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (400...450) – выделение 1H <sub>2</sub> O MgCO <sub>3</sub> (500...530) диссоциация до MgO и выделение CO <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub> (530...580) – диссоциация до CaO и выделение H <sub>2</sub> O MnCO <sub>3</sub> (425...600) – диссоциация до MnO, выделение CO <sub>2</sub>
600...1000 °C	распад карбонатов магния и кальция	Доломит CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (600...790) – распад доломита и диссоциация MgCO <sub>3</sub> до MgO и выделение CO <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> (830...940) – диссоциация до CaO и выделение CO <sub>2</sub>

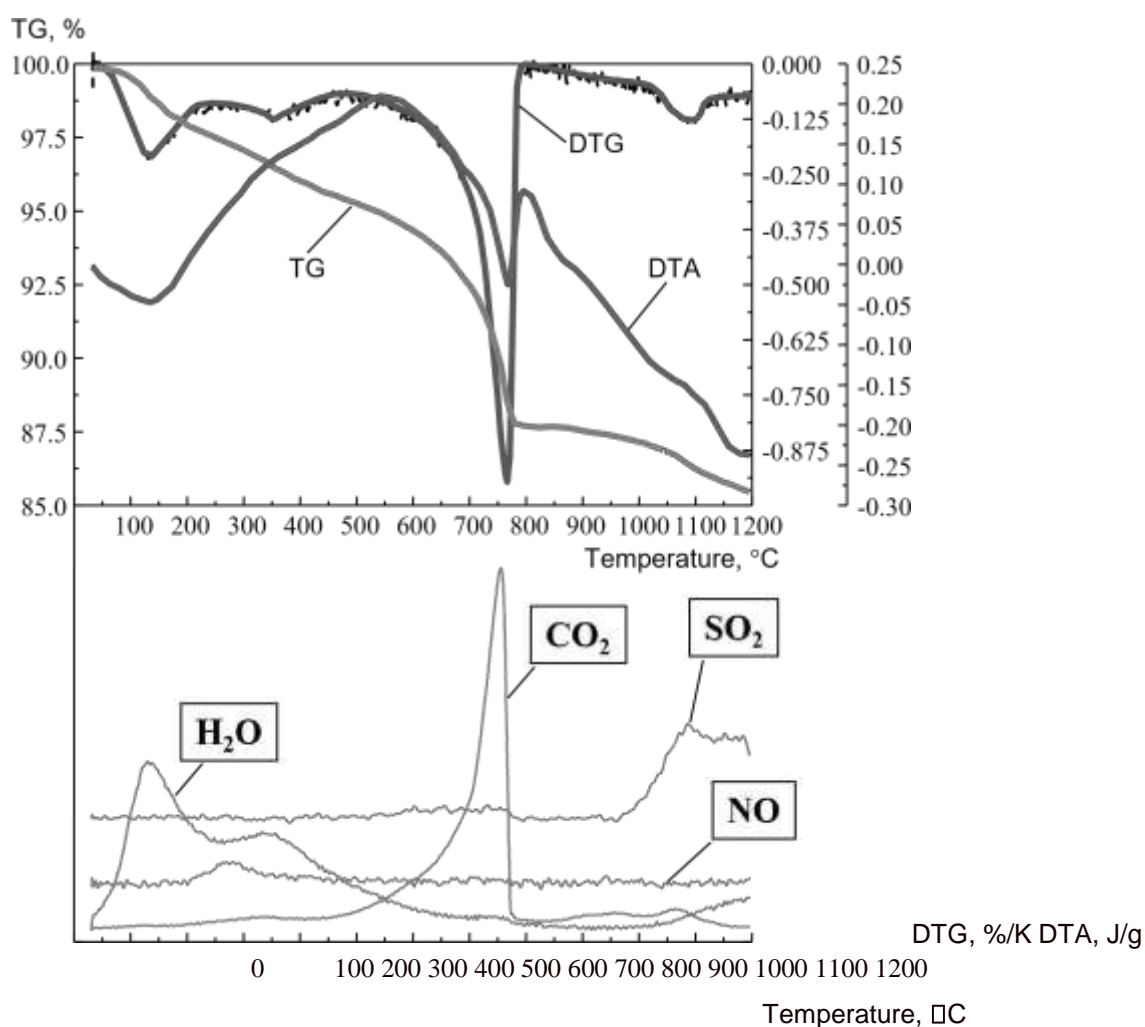


Рисунок 2.8 – Термический анализ разложения шлама при нагреве

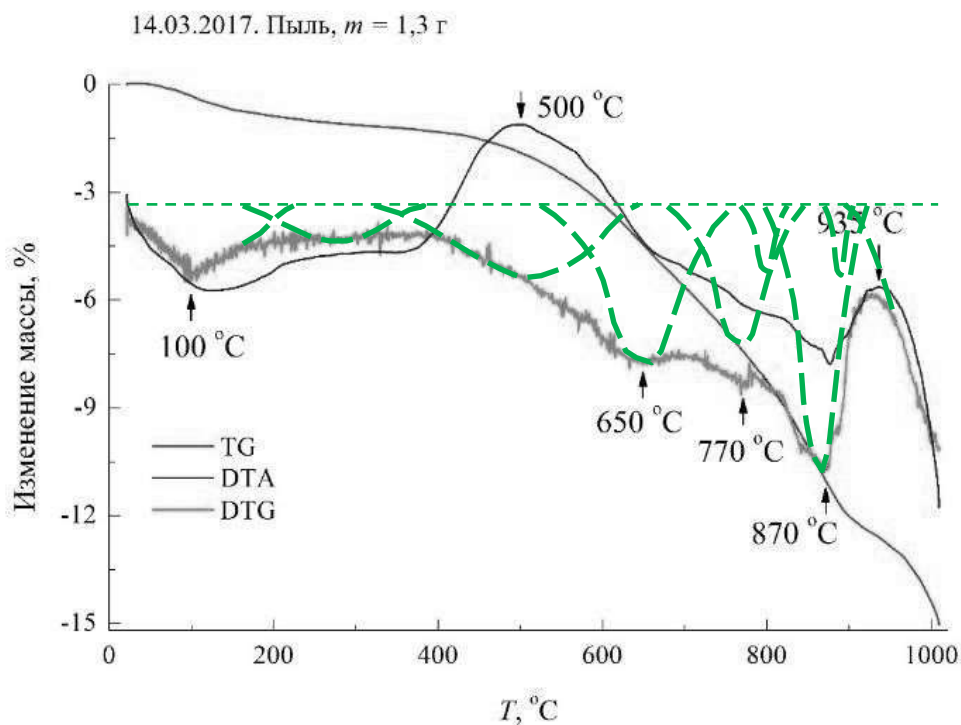


Рисунок 2.9 – Термический анализ разложения пыли при нагреве

При нагреве цемента и бентонита происходит двухэтапное удаление воды (рисунки 2.10, 2.11):

- в интервале 100...300 °C испаряется вода, адсорбированная в порах материала. Эта влага не оказывает влияния на снижение прочностных характеристик связующего;
- в интервале 500...800 °C удаляется кристаллическая связанная вода, в результате нарушается исходная структура связующего и его прочность уменьшается. Превращения, происходящие с бентонитом при нагреве, изложены в литобзоре.

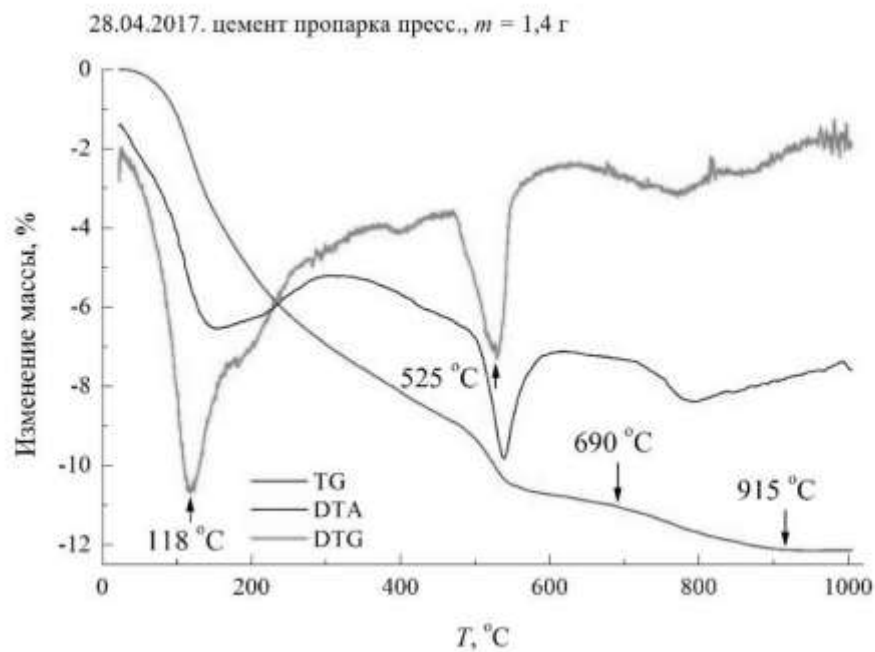


Рисунок 2.10 – Термический анализ разложения пропаренного цемента

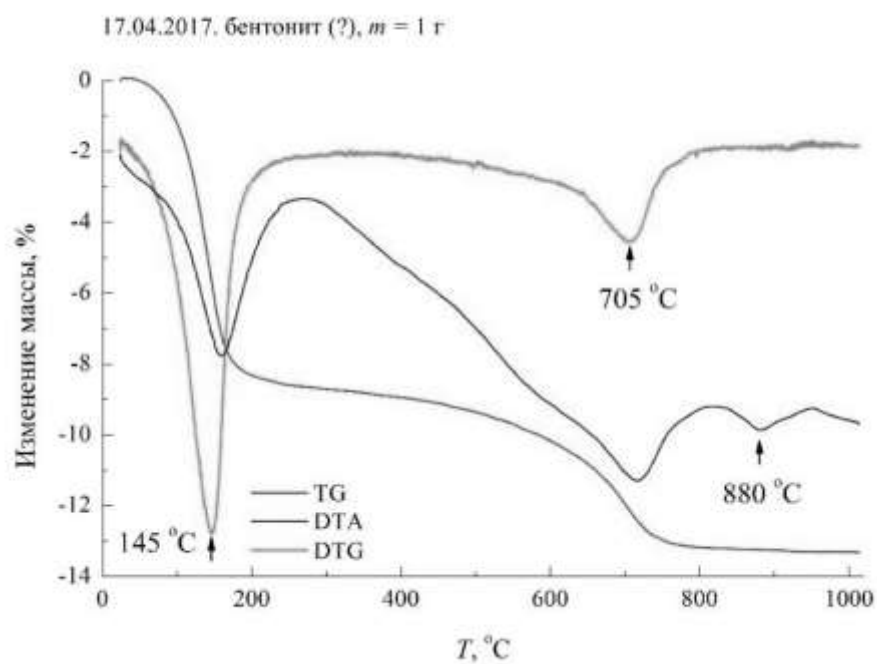


Рисунок 2.11 – Термический анализ разложения бентонита

Результаты термического анализа высушенного жидкого стекла приведены на рисунке 2.12 по литературным данным.

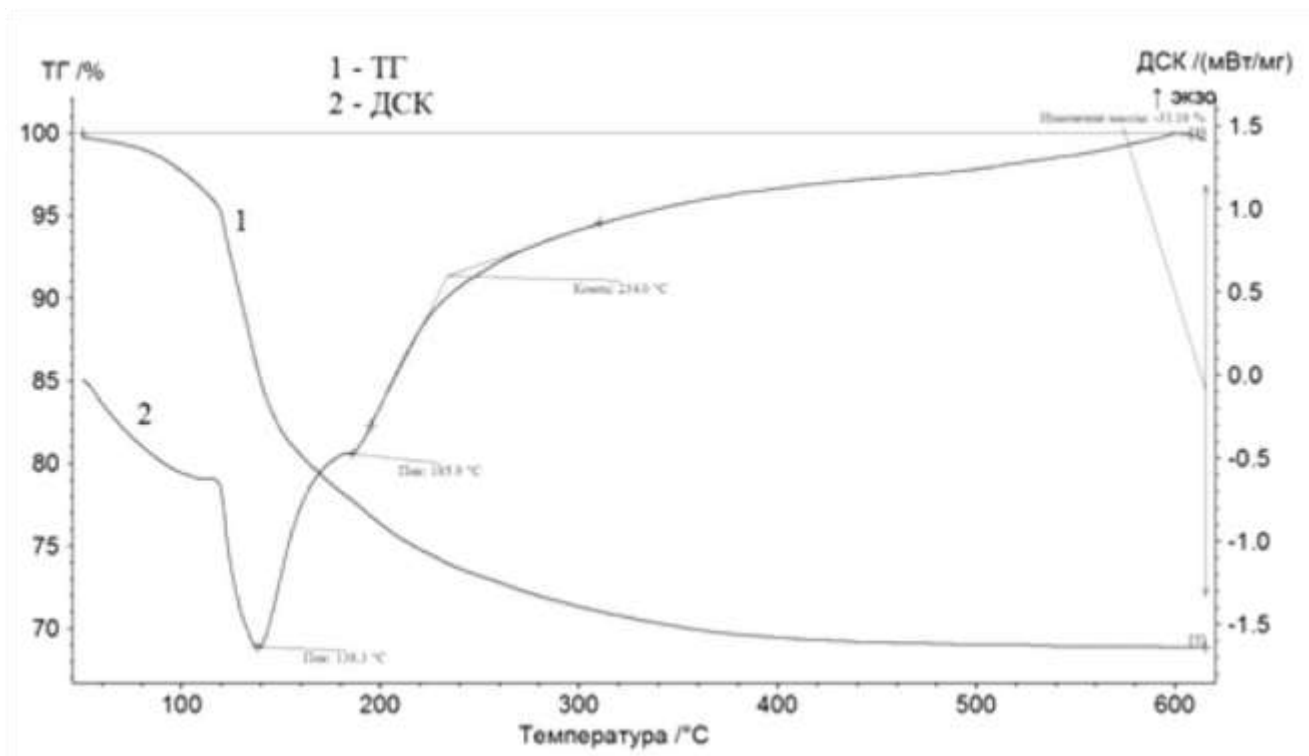


Рисунок 2.12 – Дериватограмма нагрева натриевого жидкого стекла ( $M=2,85$ ;  $\rho= 1470 \text{ кг/м}^3$ ), высушенного при комнатной температуре:

1 – кривая ТГ; 2 – кривая ДСК

(Хабибулин, Ш.А. Разработка составов и технологии получения модифицированного жидкостекляного вяжущего и композиционных материалов на его основе: дис. ... канд.техн.наук: 05.17.11. – Томск, 2015. – 137 с.)

На дериватограмме наблюдается такое же двухэтапное удаление воды:

- в интервале  $100 \dots 150 \text{ }^\circ\text{C}$  испаряется адсорбированная вода;
  - в интервале  $150 \dots 400 \text{ }^\circ\text{C}$  медленно удаляется кристаллическая связанная вода.
- Превращения, происходящие с жидким стеклом при нагреве, изложены в литобзоре.

**Выводы по разделу два.** Определены химический и гранулометрический составы марганецсодержащих пылевидных материалов. Установлены физико-химические превращения, происходящие с компонентами пылевидных материалов при нагреве от  $20$  до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3 СПОСОБЫ ОКОМКОВАНИЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

#### 3.1 Окатывание

Для проведения окатывания выбрано связующее ПВА как обеспечивающее наибольшую сухую прочность конечного материала. Количество связующего – 6



мас.% сверх сухой шихты (определяли по увеличению массы сырых гранул). В качестве шихтового материала использовали синтетическую смесь пылевидной марганцевой руды «Маматван» (80 мас.%) и отсевов кокса (20 мас.%) – оба материала фракции менее 0,8 мм (шлам к этому времени не был предоставлен). Окатывание проводили вручную. В качестве тарельчатого гранулятора использовали бытовую кастрюлю с низкими бортами. Раствор ПВА подавали на сухую смесь в двух режимах: в капельном и разбрызгиванием через бытовой пульверизатор. Наклон гранулятора и скорость вращения подбирали таким образом, чтобы обеспечить режим «переката». Внешний вид окатышей приведен на рисунке 3.1.



а) нормальная влажность



б) переувлажнение

Рисунок 3.1 – Внешний вид окатышей в тарельчатом грануляторе

Первоначальное увлажнение проводили капельным способом. В местах падения капель раствора ПВА образовывались крупные сгустки вязкой шихты, которые при дальнейшем окатывании привели к формированию крупных окатышей размером до 10...20 мм.

Последующее увлажнение проводили периодическим смачиванием всей поверхности шихты раствором ПВА через пульверизатор. В данном случае режим окатывания изменился – формировалось большое количество мелких зародышей на крупинках шихты, на поверхность которых накатывались остатки более мелких

пылевидных фракций. В полном соответствии с литературными данными это привело к формированию большого количества мелких окатышей с более-менее одинаковым размером 2...3 мм.

Прочность: сухие окатыши не раздавливаются пальцами руки.

Показана принципиальная возможность окомкования методом окатывания.

### 3.2 Экструзия

Состав шихты аналогичен шихте для окатывания. В качестве шнекового экструдера использовали бытовую ручную мясорубку с плоской стальной матрицей толщиной 4 мм и цилиндрическими фильерами диаметром 4 мм. Основной недостаток устройства – малое давление прессования. Для улучшения пластичности и получения приемлемой сырой прочности гранул пришлось увеличивать влажность шихты и вводить пластификатор (каолин) – до получения пластичности как у мягкого пластилина при надавливании. При горизонтальном прессовании выходящие из фильер гранулы обламывались под действием собственной силы тяжести уже при малой длине цилиндрика (шихта без пластификатора) либо изгибались и обламывались чуть позже, формируя «макаронины» различной длины (шихта с пластификатором), рисунок 3.2.



5% каолина



10% каолина

Рисунок 3.2 – Внешний вид шнекового экструдера и первичного продукта прессования

Первичный продукт прессования высушивали, сначала на воздухе, потом в муфельной печи при 110 °С, затем подвергали грохочению на сите 2,0 мм (отсевов

фракции менее 2,0 мм не больше 5%) – и получали конечный гранулированный продукт (рисунок 3.3). Чрезмерная добавка каолина 10 % привела к слипанию и конгломерации гранул в крупные комки.



0% каолина



5% каолина



10% каолина

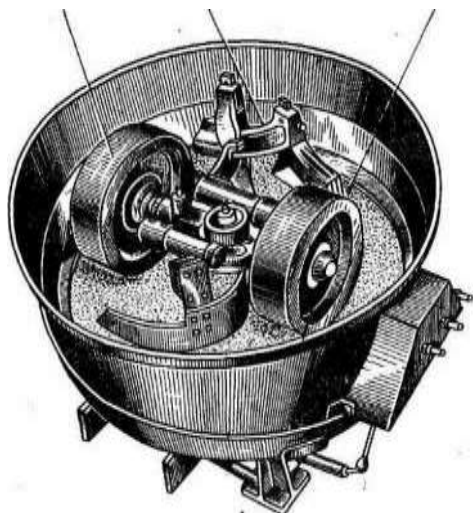
Рис.3.3. Внешний вид гранул, полученных методом экструзии (выдавливания)

Прочность: сухие гранулы не раздавливаются пальцами руки.

Показана принципиальная возможность окомкования методом экструзии (выдавливания).

### 3.3 Брикетирование

#### 3.3.1 Оборудование для смесеприготовления



Наиболее эффективным методом смешивания влажных материалов является метод перетирания (малопригодно смешивание в барабанных смесителях, бетономешалках и т.п., т.к. происходит частичная грануляция шихты и нет надлежащего усреднения). В промышленных и лабораторных условиях широко применяются так называемые «бегуны» (рисунок 3.4) – шихта перетирается тяжелыми валками и перемешивается скребками.

В настоящей работе, из-за отсутствия Рисунок 3.4 – «Бегуны» для смешивания бегунов, шихту перетирали вручную в влажных материалах сферической (круглодонной) чаше до однородного по цвету состояния шихты. Последовательность состояний при перемешивании шихты с водным раствором связующего приведена на рисунке 3.5.



Дано связующее

Начало  
перемешивания  
(комки)

Начало  
перетирания  
(разный цвет)

Окончание  
перетирания  
(одинаковый цвет)

Рисунок 3.5 – Последовательность смешивания шихты

После смешивания шихту отпрессовывали на лабораторном прессе не позднее, чем через 15 минут, длительность прессования порции брикетов 20...30 минут.

Брикеты с цементным связующим подвергали дополнительной упрочняющей обработке – пропаривали в автоклаве с кипящей водой при 100 °С в течение 3 часов (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Брикеты с цементом, пропарка в автоклаве с кипящей водой (3 часа)

### 3.3.2 Оборудование для прессования и испытаний брикетов

На рисунке 3.7 представлен лабораторный пресс для изготовления брикетов. На данном этапе работ для изготовления брикетов использована цилиндрическая пресс-форма внутренним диаметром 40 мм. Фактическое давление прессования рассчитывали по формуле:

$$P_{\text{пресс.}} = \frac{S_{\text{порш.}} \cdot P_{\text{манометр}}}{S_{\text{пф}}} = \frac{26,421 \text{ см}^2 \cdot P_{\text{манометр}}}{(3,14 \cdot 42 / 4) \text{ см}^2} = P_{\text{манометр}} \cdot 2,104$$

кгс  
P<sub>манометр</sub>, \_\_\_\_ см<sup>2</sup> . (3.1)

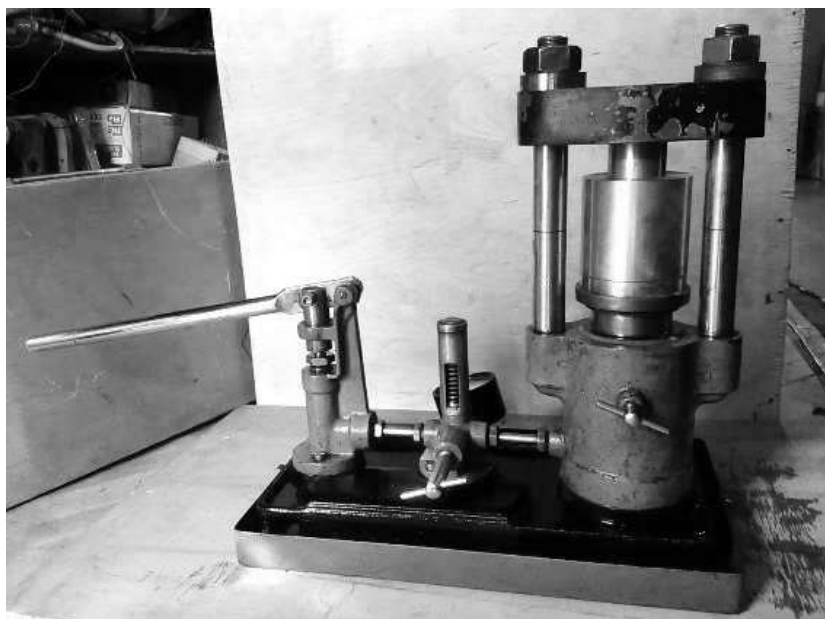


Рисунок 3.7 – Лабораторный пресс для изготовления брикетов

Весовую плотность брикетов рассчитывали по массе брикетов (технические весы, точность  $\pm 0,01$  г) и по геометрическим размерам брикетов (штангенциркуль, точность  $\pm 0,1$  мм). Относительная инструментальная погрешность определения плотности составила 0,43 %.

На рисунке 3.8 представлена испытательная машина для определения прочностных характеристик брикетов. Прочность брикетов оценивали по нагрузке раздавливания брикета, приложение нагрузки – с торцов цилиндрического образца. Запись результатов выполнена в цифровом виде на компьютере.

В качестве параметра прочности брикетов использовали величину максимальной нагрузки до разрушения при сжатии брикетов с торцов. Данный параметр является относительной величиной (усилие разрушения зависит от формы и размеров образцов, от места приложения нагрузки, скорости нагружения). Однако при фиксации всех факторов (кроме состава брикетов) данный параметр можно использовать для сравнительной характеристики прочности брикетов в зависимости от их состава.

Фиксированные параметры:

- высота брикетов  $30 \pm 2$  мм (регулируется массой шихты для прессования одного брикета);
- диаметр брикетов 40 мм;
- приложение нагрузки – с торцов брикета;
- скорость нагружения 0,1 кН/с.

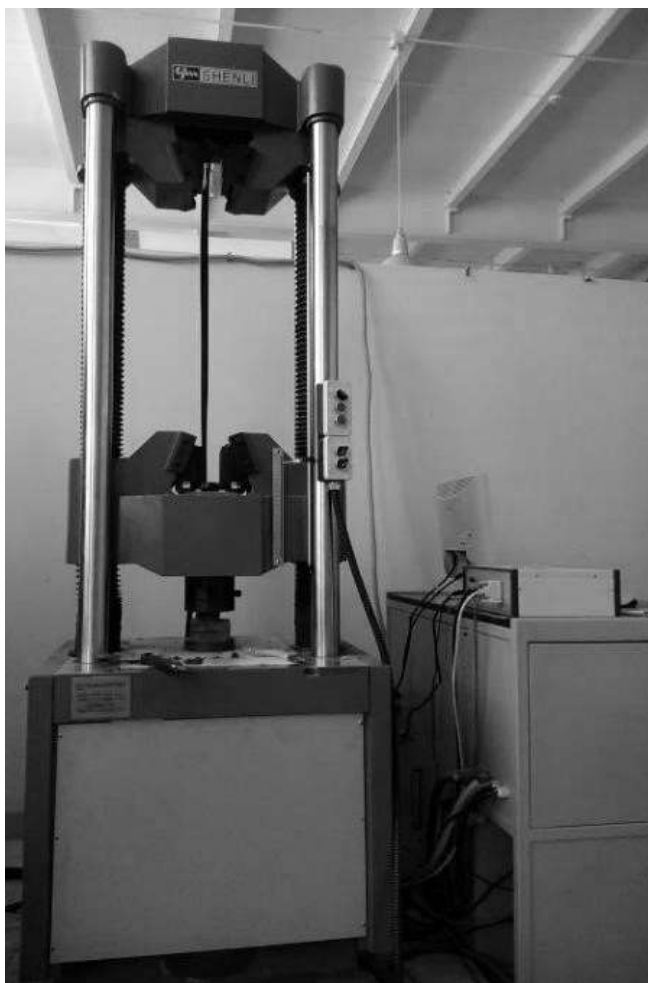


Рисунок 3.8 – Испытательная машина

### 3.3.3 Оборудование для термической обработки брикетов

С технологической точки зрения важны три прочностные характеристики брикетов:

- «сырая» прочность. Характеризует прочность брикетов сразу после изготовления. Должна обеспечивать целостность брикетов при выгрузке с брикет-пресса;
- «холодная» прочность. Характеризует прочность брикетов после выдержки на воздухе и схватывания связующего. Должна обеспечивать целостность брикетов при перегрузках и транспортировке;
- «горячая» прочность. Характеризует прочность брикетов под нагрузкой при нагреве. Должна обеспечивать целостность брикетов при нагреве в доменной печи под нагрузкой вышележащих слоев шихты.

В работе выполнены измерения «холодной» прочности брикетов и прочности остывших брикетов после нагрева до 1000 °С. Нагрев осуществляли в атмосфере  $CO + CO_2$  (в коксовой засыпке), имитирующей атмосферу в доменной печи:

- одноэтапный нагрев от 20 до 1000 °С;
- пошаговый нагрев от 20 до 400, 600, 800 и 1000 °С с промежуточной выемкой образцов.

Последовательность подготовки и нагрева образцов приведены на рисунке 3.9.

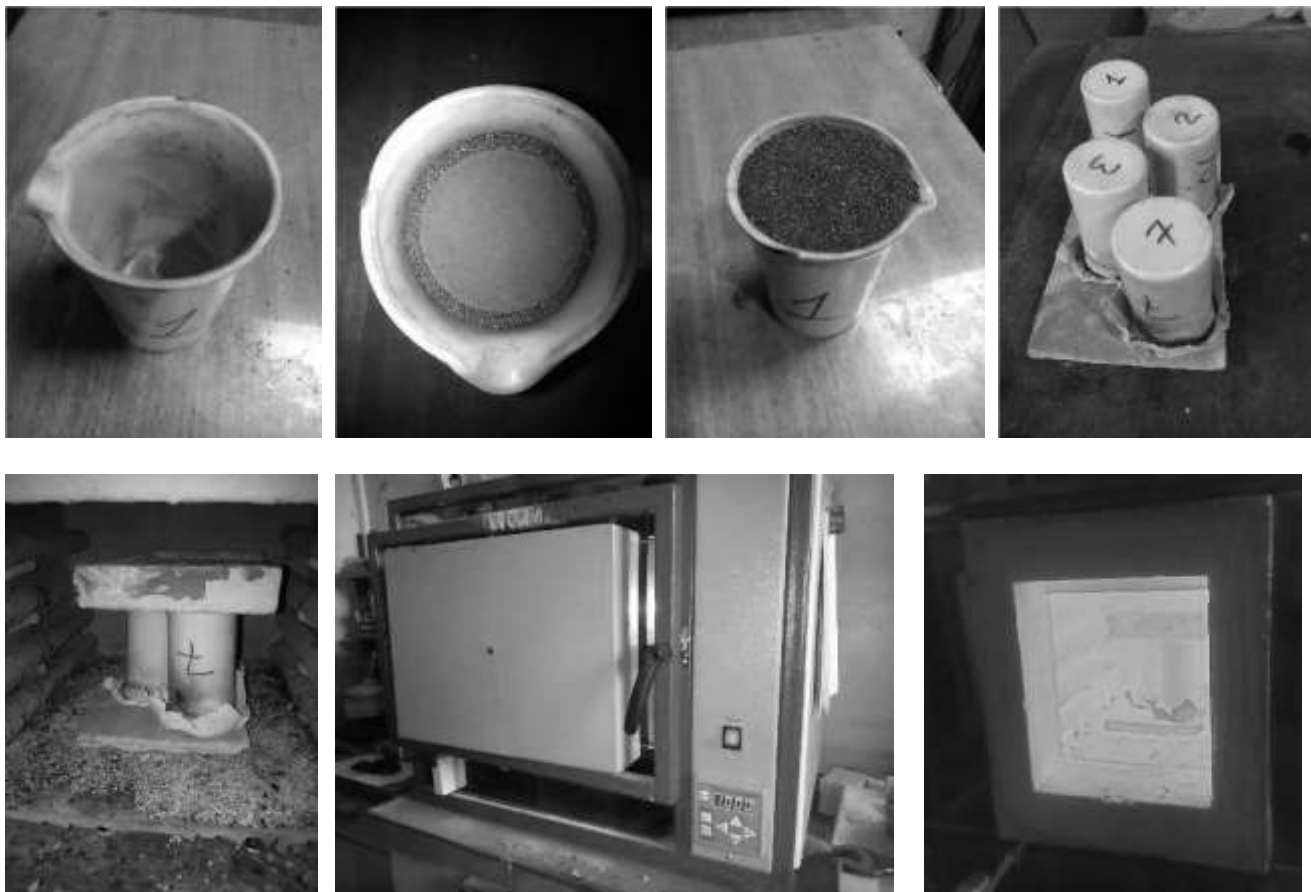


Рисунок 3.9 – Последовательность подготовки и нагрева брикетов

На рисунке 3.10, в качестве примера, приведена зависимость изменения температуры во внутреннем пространстве муфельной печи при одноэтапном нагреве от 20 до 1000 °С полностью загруженной печи.



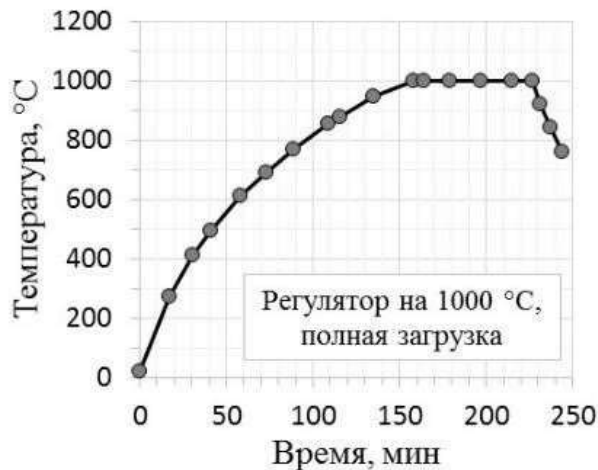


Рисунок 3.10 – Изменение температуры в муфельной печи при нагреве

### 3.3.4 Брикеты с различными типами связующих

Работы по брикетированию выполнены на другом типе шихты (по сравнению с работами по окатыванию и экструзии) – на смеси пыли сухой газоочистки с просушенным шламом системы мокрой газоочистки.

Состав основы шихты (шифр ПШ): 50 мас.% пыли + 50 мас.% шлама.

#### 3.3.4.1 Количество воды для увлажнения шихты

Вода создает на поверхности частиц шихты жидкие пленки, что способствует лучшему распределению связующего по поверхности частиц. Кроме того, пленки воды играют роль своеобразной смазки и позволяют достичь больших уплотнений при прессовании. Чем меньше размер частиц (т.е. чем больше удельная поверхность шихты), тем большее количество воды необходимо задать для получения одной и той же толщины пленки воды. Однако избыток воды опасен, т.к. при прессовании вода не сжимается, брикет не уплотняется и получается непрочным. Следует учитывать, что растворы связующих также содержат воду, и ее количество необходимо учитывать при приготовлении шихты (поэтому и необходимы замеры весовой плотности связующего, а через плотность – расчеты концентрации воды в связующем). Крупнодисперсные шихты можно готовить без предварительного увлажнения, для мелкодисперсных шихт увлажнение желательно. Оптимальное количество воды для увлажнения будет индивидуальным для каждого гранулометрического состава шихты, для каждого количества и типа связующего. Оптимальное количество связующего и воды необходимо подбирать опытным путем.

В качестве примера на рисунках 3.11, 3.12 приведено влияние добавок воды на весовую плотность и прочность брикетов. Плотность брикетов изменяется незначительно, однако при оптимальной добавке 40 мл воды она чуть больше (вопрос о резком увеличении плотности брикетов в результате усадки после нагрева рассматривается ниже в отдельном параграфе). Более ярко влияние количества воды проявляется на прочности брикетов – при оптимальной добавке прочность существенно выше.

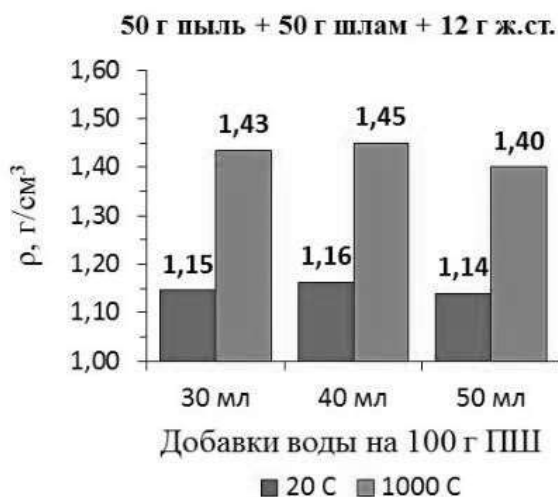


Рисунок 3.11 – Влияние добавок воды на весовую плотность брикетов из шихты ПШ с жидким стеклом в холодном состоянии и после нагрева до 1000 °С ( $P_{\text{пресс.}} = 210 \text{ атм}$ )

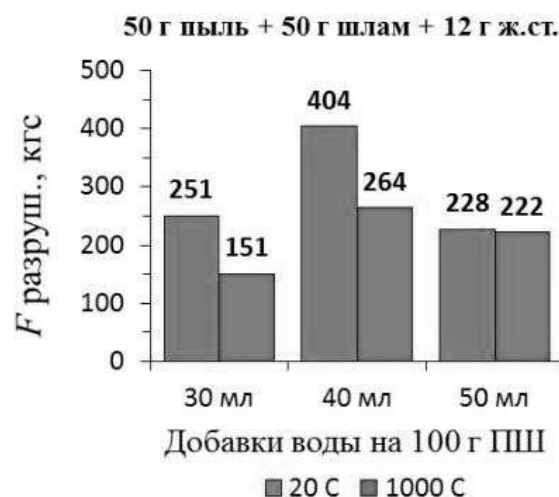


Рисунок 3.12 – Влияние добавок воды на прочность брикетов из шихты ПШ с жидким стеклом в холодном состоянии и после нагрева до 1000 °С ( $P_{\text{пресс.}} = 210 \text{ атм}$ )

### 3.3.4.2 Давление прессования

Увеличение давления прессования способствует более плотному расположению частиц в брикете и увеличивает его прочность.

В качестве примера на рисунках 3.13, 3.14 приведены данные для шихты ПШ (50% пыли + 50% шлама) со смесью связующих {жидкое стекло +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ }. *Плотность брикетов.* Для шихты с добавками 12% каждого связующего плотность брикетов увеличивается прямопропорционально давлению прессования. Подругому ведут себя брикеты с уменьшенным количеством 6% каждого связующего – плотность в холодном состоянии (синий ромбик) меньше из-за худшей прессуемости; после нагрева – плотность больше (красный ромбик) из-за усадки брикета. *Прочность брикетов.* В холодном состоянии прочность брикетов резко возрастает при увеличении давления прессования. После нагрева брикеты практически теряют

прочность (хотя незначительное увеличение прочности от давления прессования присутствует). Брикетты с уменьшенным количеством 6% каждого связующего после нагрева имеют более высокую прочность (красный ромбик), чем с 12% связующих – причина в снижении концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , оказывающего разупрочняющее действие при нагреве (обсуждается далее).

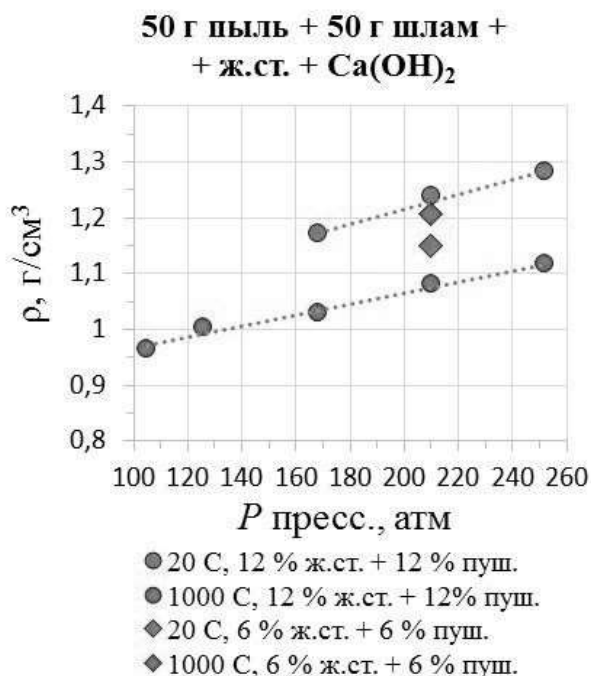


Рисунок 3.13 – Влияние давления прессования на весовую плотность брикетов из шихты ПШ с жидким стеклом +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в холодном состоянии и после нагрева до 1000 °С

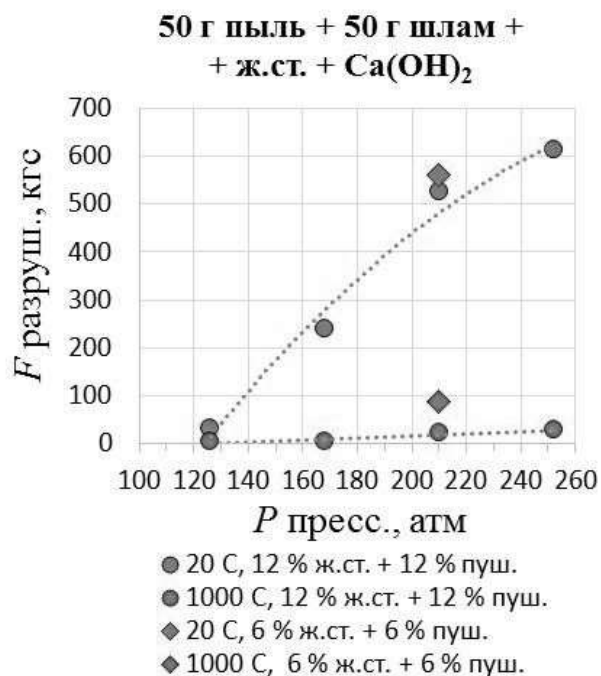
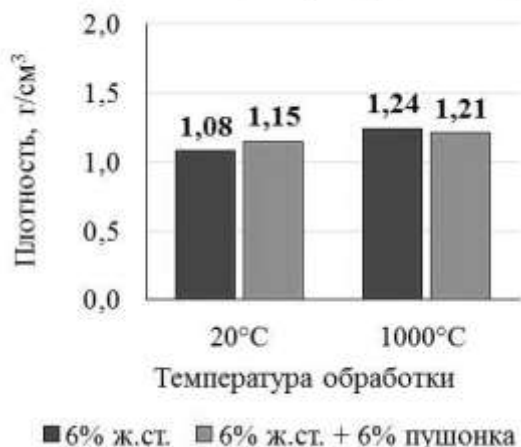


Рисунок 3.14 – Влияние давления прессования на прочность брикетов из шихты ПШ с жидким стеклом +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в холодном состоянии и после нагрева до 1000 °С

### 3.3.4.3 Сравнение связующих {жидкое стекло} и {жидкое стекло + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ }

Вязущие свойства жидкого стекла обеспечиваются формированием твердого геля кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . При добавлении  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в брикете, наряду с кремниевой кислотой, образуются твердые кристаллогидраты («цементный камень») силикатов кальция  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5_{(тв)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , которые обеспечивают повышенную холодную прочность брикетов. При нагреве оба типа веществ теряют химически связанную воду, и если в брикетах с жидким стеклом, в какойто степени, сохраняются сцепляющие свойства, то безводные силикаты кальция не обладают прочностью. В результате после нагрева брикетты с добавками  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  имеют меньшую прочность, чем брикетты только с жидким стеклом (рисунки 3.15 и 3.16). Особенно ярко это проявляется для брикеттов с 12% добавок каждого связующего (см. рисунок 3.15).

100 г ПШ + ж.ст. + Ca(OH)<sub>2</sub> + 60мл H<sub>2</sub>O



100 г ПШ + ж.ст. + Ca(OH)<sub>2</sub> + 60мл H<sub>2</sub>O

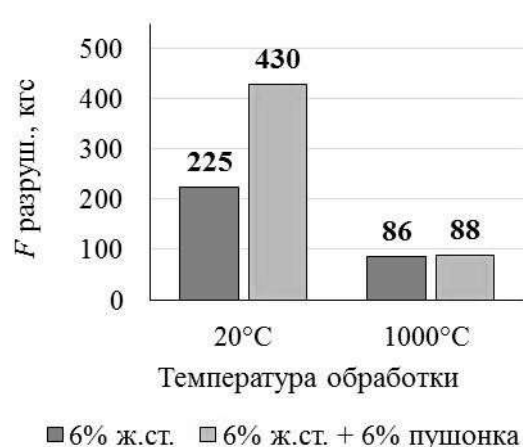
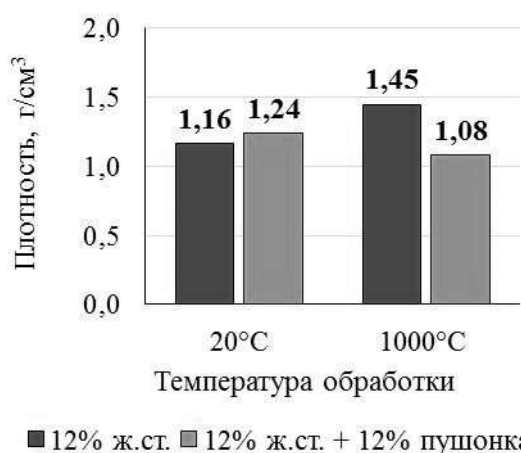


Рисунок 3.15 – Плотность и прочность брикетов из шихты ПШ (50% пыль + 50% шлам) с добавками по 6% каждого связующего, в холодном состоянии и после нагрева до 1000 °С, ( $P_{\text{пресс.}} = 210$  атм)

100 г ПШ + ж.ст. + Ca(OH)<sub>2</sub> + 40мл H<sub>2</sub>O



100 г ПШ + ж.ст. + Ca(OH)<sub>2</sub> + 40мл H<sub>2</sub>O

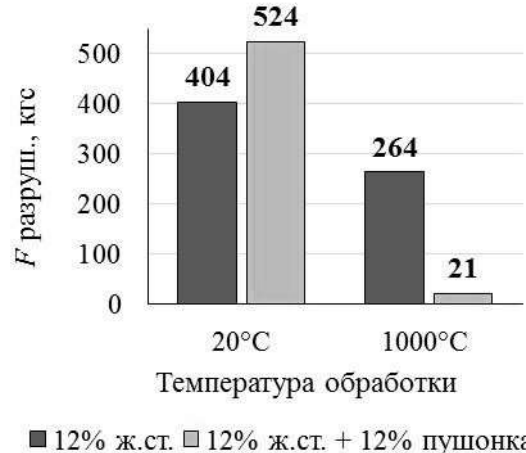


Рисунок 3.16 – Плотность и прочность брикетов из шихты ПШ (50% пыль + 50% шлам) с добавками по 12% каждого связующего, в холодном состоянии и после нагрева до 1000 °С ( $P_{\text{пресс.}} = 210$  атм)

На рисунках 3.17 и 3.18 приведены внешний вид брикетов после прессования, нагрева и после испытаний на разрушение.



Отпрессованные брикеты после сушки на воздухе (на батарее, прогрев снизу-вверх).  
 На верхнем торце брикетов, в месте выхода паров воды, появилась «шуба» из кристаллов сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .



Разрушенные брикеты:  
 Брикеты после нагрева до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$       верхний ряд – брикеты после  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  нижний  
 ряд – брикеты при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  Рисунок 3.17 – Влияние количества воды на брикеты  
 из шихты

ПШ (50% пыль + 50% шлам) с добавкой 12% жидкого стекла ( $P_{\text{пресс.}} = 210\text{ атм}$ ).

Характеристики брикетов:

Образец	Добавка воды	Прочность $20\text{ }^\circ\text{C}$ , кгс	Прочность $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , кгс
12	30 мл воды	251	151
13	40 мл воды	404	264
11	50 мл воды	228	222



Брикеты после нагрева до 1000 °С



Разрушенные брикеты:

верхний ряд – брикеты при 20 °С; верхний ряд – брикеты при 20 °С; нижний ряд –  
 брикеты после 1000 °С два нижних ряда –брикеты после 1000 °С

(образец 15-5-2 не давили)

Рисунок 3.18 – Влияние давления прессования на брикеты из шихты

ПШ (50% пыль + 50% шлам) с добавкой 12% жидкого стекла и 12% «пушонки» Ca(OH)<sub>2</sub>.

Характеристики брикетов:

Образец	Примечание	$P_{\text{пресс.}}$ , атм	Прочность 20 °С, кгс	Прочность 1000 °С, кгс
14	30 мл воды, 6 часов до прессования	<b>210</b>	850	35
15-1	40 мл воды	<b>252</b>	611	27
15-2	40 мл воды	<b>210</b>	524	21
15-3	40 мл воды	<b>168</b>	239	3
15-4	40 мл воды	<b>126</b>	30	2
15-5	40 мл воды	<b>105</b>	–	–

В брикетах с жидким стеклом после нагрева появились трещины (результат жидкофазной усадки при высоких температурах). Тем не менее, брикеты показали достаточную прочность после нагрева до 1000 °С (222...264 кгс). Под нагрузкой брикеты разрушились на куски разных размеров.

В брикетах с жидким стеклом и «пушонкой» Ca(OH)<sub>2</sub> трещин нет (т.к. нет усадки). При раздавливании холодных образцов (20 °С) брикеты показали высокую

прочность, разрушаются на крупные куски, что говорит о хорошем сцеплении частиц шихты. Однако после нагрева до 1000 °С прочность брикетов резко упала (с 600...800 кгс до 27...35 кгс), брикеты рассыпаются в «песок» (присутствующие на фотографии куски не имеют прочности – раздавливаются легким нажатием пальцев) – сцепление между частицами шихты отсутствует.

Интересным фактом, установленным экспериментально, стала усадка брикетов с жидким стеклом после нагрева, причем жидкое стекло совместно с Ca(OH)<sub>2</sub> такой усадки не даёт (рисунок 3.19).

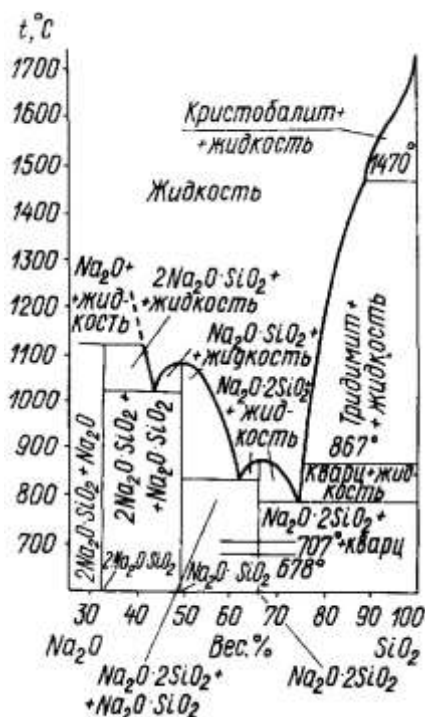
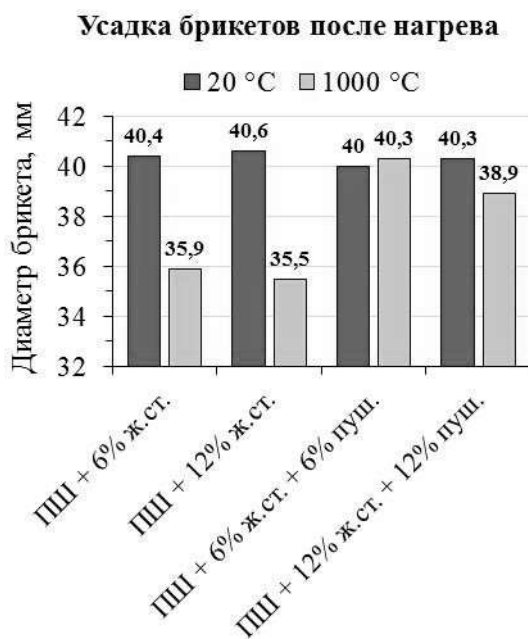


Рисунок 3.19 – Усадка брикетов со связующими Ca(OH)<sub>2</sub> {жидкое стекло} и {жидкое стекло + после нагрева до 1000 °С

Рисунок 3.20 – Диаграмма состояния Na<sup>2</sup>O-SiO<sup>2</sup>

Усадка в горячем состоянии возможна только в присутствии жидкой фазы. Возможные химические реакции, приводящие к такому эффекту, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Физико-химические превращения жидкого стекла при нагреве

Температура	Реакции
20...90 °С	Гидролиз силиката натрия с образованием геля кремниевой кислоты: $[Na_2O, nSiO_2]_{(p-p)} + H_2O_{(p-p)} + nH_2O_{(p-p)} = 2NaOH_{(p-p)} + nH_2SiO_3_{(тв)}$

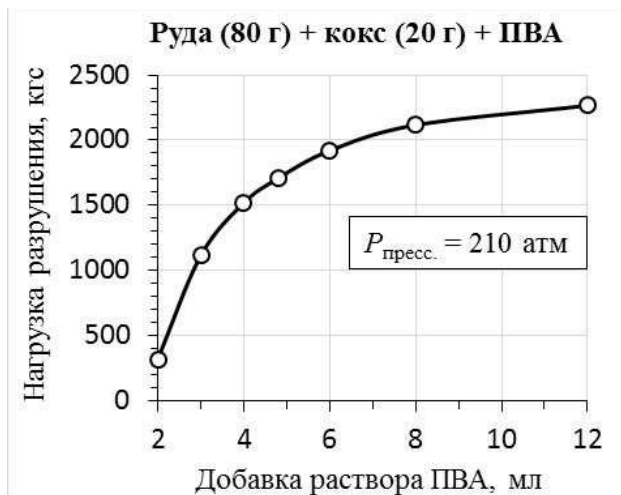
100...300 °С	Испарение гидратной влаги из щелочного раствора: $\text{NaOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}_{(\text{р-р})}$ = $\text{NaOH}_{(\text{тв})} + m\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$
400...800 °С	Плавление гидроксида натрия (при 410 °С): $\text{NaOH}_{(\text{тв})} = \text{NaOH}_{(\text{ж})}$ Удаление химически связанной воды из геля кремниевой кислоты: $\text{H}_2\text{SiO}_3_{(\text{тв})} = \text{SiO}_2_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ Повторное взаимодействие оксида кремния с гидроксидом натрия с образованием безводного силиката натрия («силикат-глыбы»): $\text{SiO}_2_{(\text{тв})} + 2\text{NaOH}_{(\text{ж})} = \text{Na}_2\text{SiO}_3_{(\text{тв})}$
800...1000 °С	Плавление силиката натрия (при 780...820 °С): $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{(\text{тв})}$ = $\text{Na}_2\text{SiO}_3_{(\text{ж})}$

Из жидкого стекла с модулем  $M = 2,0 \dots 3,0$  получается твердый силикат натрия с концентрацией 66...75 мас.%  $\text{SiO}_2$ . В соответствии с диаграммой состояния  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (рисунок 3.20) такой силикат натрия начинает плавиться в интервале температур 780...820 °С. Расплавленный силикат натрия формирует новую высокотемпературную жидкую связку, которая стягивает частицы шихты силами поверхностного натяжения. После остывания брикета связка затвердевает, формируя пространственную сетку. Однако твердый силикат натрия («силикат-глыба») является хрупким веществом, поэтому прочность остывших брикетов уменьшается. Гидроксид  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  связывает  $\text{SiO}_2$  в силикаты  $\text{CaSiO}_3$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – и на образование «силикат-глыбы» нет свободного оксида кремния. Чем больше в шихте «пушонки», тем меньше прочность брикетов после нагрева.

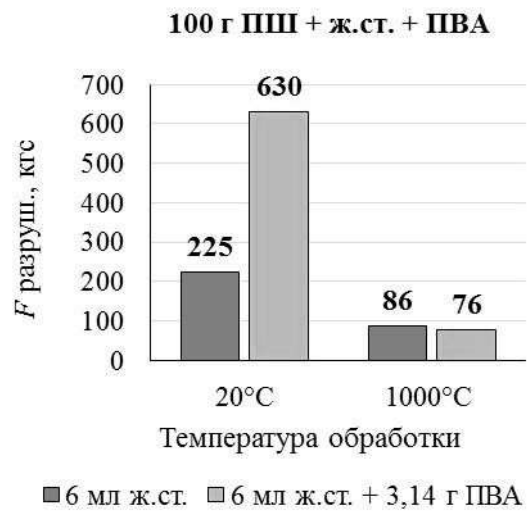
#### 3.3.4.4 Связующее клей ПВА

ПВА как связующее придает высокую прочность брикетам в холодном состоянии за счет превращения в пластмассу в результате высыхания связки (рисунок 3.21 а). Однако при нагреве ПВА разлагается на газообразные  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и на сажу – в результате теряются сцепляющие свойства, и прочность брикетов резко уменьшается. Как показали пробные эксперименты, прочность брикетов из шихты ПШ с добавками ПВА снижается с 400...500 кгс до 20...50 кгс в результате нагрева до 1000 °С. Поэтому отдельных экспериментов о влиянии добавок ПВА не проводили.





а) влияние ПВА на «холодную» прочность  
 б) влияние ПВА на прочность брикетов  
 брикетов из шихты РК



из шихты ПШ с жидким стеклом

Рисунок 3.21 – Влияние добавок ПВА на прочность брикетов

Выполнена пробная серия экспериментов по совместному применению ПВА и жидкого стекла с целью увеличить «холодную» технологическую прочность брикетов из шихты ПШ. Действительно (рисунок 3.21 б), ПВА значительно увеличивает «холодную» прочность брикетов (с 225 до 630 кгс), однако после нагрева прочность теряется и становится примерно такой же, как и у брикетов только с жидким стеклом (86 и 76 кгс).

### 3.3.5 Влияние ступенчатого нагрева на прочность брикетов

#### 3.3.5.1 Составы брикетов

Основа шихты брикетов: смесь 50% пыли газоочистки + 50% шлама (шифр смеси ПШ).

Связующие:

- цемент (марка М-400);
- бентонит (содержит монтмориллонит  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ );
- водный раствор силиката натрия  $Na_2SiO_3$  («жидкое стекло»), плотность раствора  $1,47 \text{ г/см}^3$ , силикатный модуль  $M = 3,0$ .

Количество связующего выбрано большим, чтобы результаты были более явными. Оптимизацию количества на данном этапе работ не проводили. Количество воды для увлажнения шихты подбирали индивидуально для каждого типа связующего. Составы шихт приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Составы опытных шихт

ПШ + цемент	ПШ + бентонит	ПШ + ж.стекло
Пыль .....50 г	Пыль .....50 г	Пыль .....50 г
Шлам .....50 г	Шлам .....50 г	Шлам .....50 г
Цемент.....10 и 15 г	Бентонит.....10 г	Ж.стекло.....12 мл
Вода .....40 и 50 мл	Вода .....50 мл	Вода .....26 и 40 мл

### 3.3.5.2 Внешний вид образцов после нагрева

Внешний вид опытных брикетов в исходном состоянии и после нагрева до различных температур приведен на рисунках 3.22–3.24. После нагрева материал брикетов меняет цвет. По изменению цвета можно судить о степени нагрева брикетов.



Рисунок 3.22 – Брикеты ПШ + 10% цемента (шифр 18) и ПШ + 15% цемента (шифр 19)

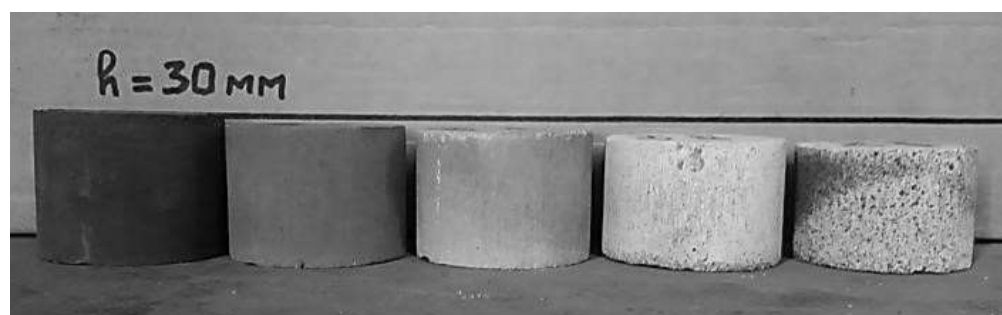


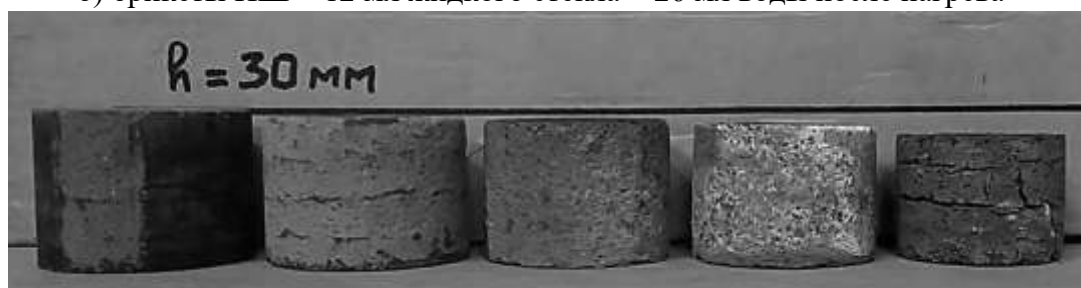
Рисунок 3.23 – Брикеты ПШ + 10% бентонита



а) исходные брикеты



б) брикеты ПШ + 12 мл жидкого стекла + 26 мл воды после нагрева

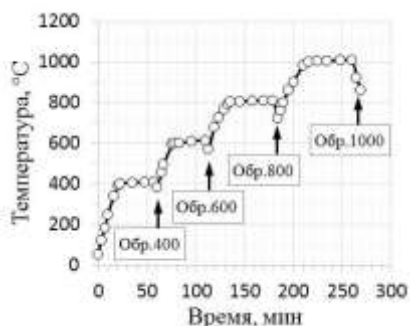


в) брикеты ПШ + 12 мл жидкого стекла + 40 мл воды после нагрева

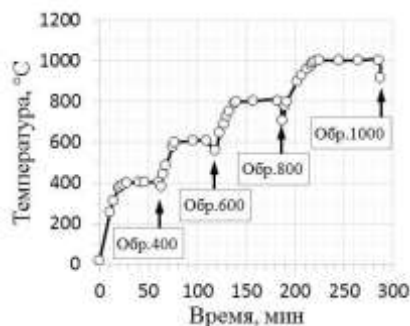
Рисунок 3.24 – Брикеты ПШ + 12 мл жидкого стекла

### 3.3.5.3 Прочностные характеристики брикетов

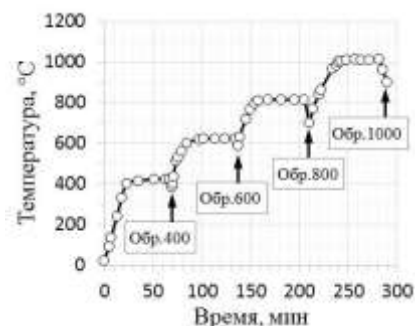
Сводные данные о характеристиках брикетов приведены на рисунке 3.25.



образцы с цементом

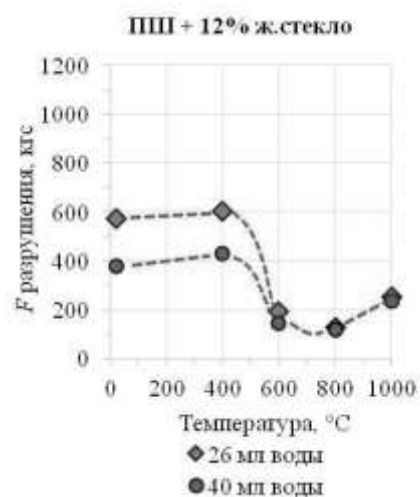
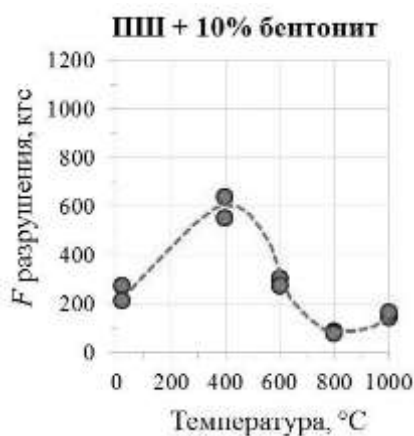
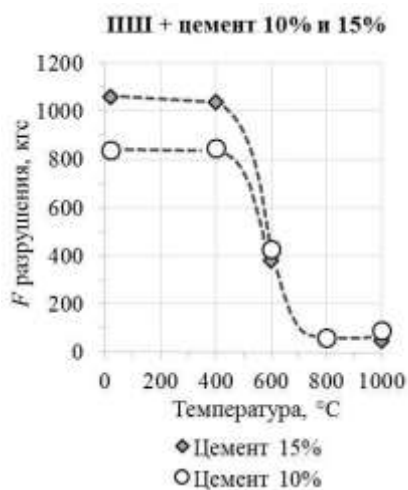


образцы с бентонитом

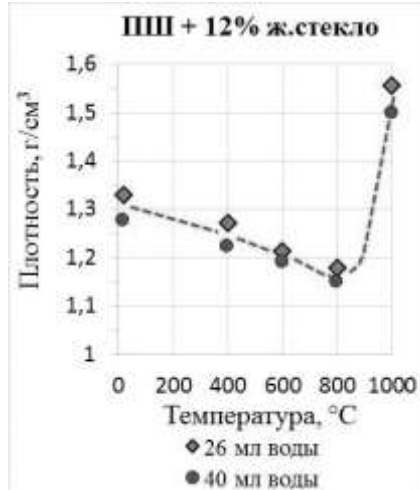
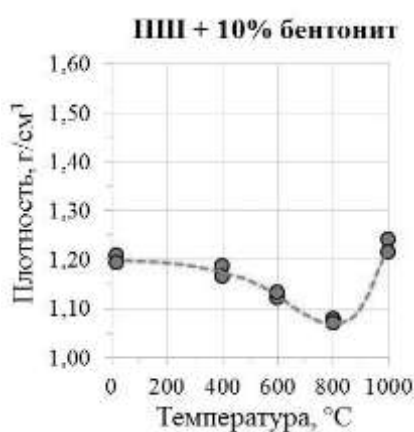
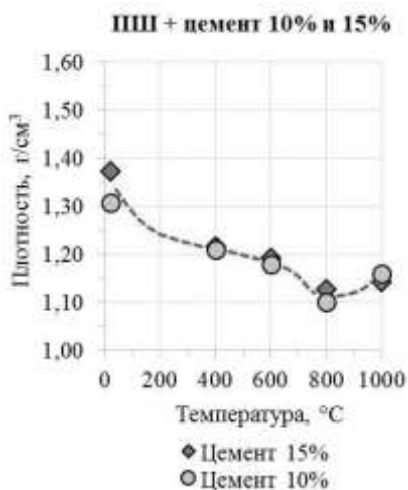


образцы с жидким стеклом

а) графики нагрева образцов



б) прочность брикетов после нагрева до различных температур



в) весовая плотность брикетов после нагрева до различных температур

Рисунок 3.25 – Характеристики нагрева, прочности и весовой плотности опытных образцов с разными связующими после нагрева до различных температур.

Для всех образцов, независимо от типа связующего, характерно резкое падение прочности после нагрева до температур 600...800 °С. Причем если для исходных образцов существует заметное различие в прочности в зависимости от количества связующего или увлажнения шихты водой, то после нагрева до 600 °С это различие исчезает.

Для образцов с бентонитом и жидким стеклом наблюдается два максимума увеличения прочности – при 400 и 1000 °С. Первый максимум при 400 °С связан с удалением адсорбированной воды и увеличением прочности связки. Второй максимум при 1000 °С связан с процессами твердофазного спекания керамики (в случае бентонита) и жидкофазного склеивания частиц шихты расплавленным силикатом натрия (в случае жидкого стекла).

Подтверждением компактирования образцов с бентонитом и жидким стеклом в результате частичного спекания является резкое увеличение весовой плотности брикетов после нагрева до 1000 °С. Для образцов с цементом увеличение плотности незначительное.

Выполнено отдельное исследование влияния нагрева на прочность брикетов, отпрессованных из чистого цемента (марка М-400): 100 г цемента + 15 мл воды; давление прессования 210 атм (рисунок 3.26). Брикетты из цемента имеют исключительно высокую прочность, но и для них характерно резкое уменьшение прочности (в 3 раза) при нагреве выше 700 °С (рисунок 3.27).



Рисунок 3.26 – Внешний вид брикетов из прессованного цемента после нагрева до различных температур

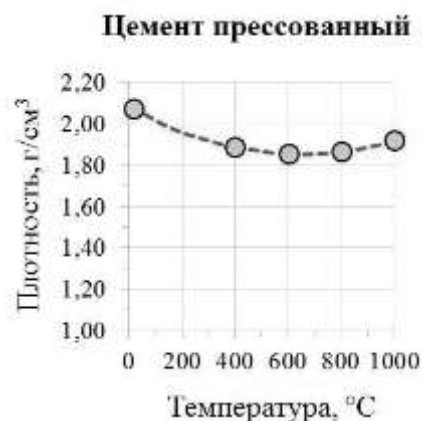


Рисунок 3.27 – Прочность и весовая плотность брикетов из прессованного цемента после нагрева до различных температур

Для понимания причин резкого уменьшения прочности брикетов после нагрева до температур 600...800 °С необходимо привлечь исследования термического распада отдельных компонентов шихты при нагреве, выполненные ранее.

В шламе и пыли в интервале 500...800 °С происходит распад карбонатов, нарушается сплошность частиц исходной шихты, исходная структура веществ «разрыхляется». Это является одной из причин разупрочнения брикетов. В шламе карбонаты представлены доломитом  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , распад которого заканчивается при 800 °С. В пыли большая часть карбонатов представлена известняком  $\text{CaCO}_3$ , поэтому распад карбонатов заканчивается при более высоких температурах – при 870...940 °С.

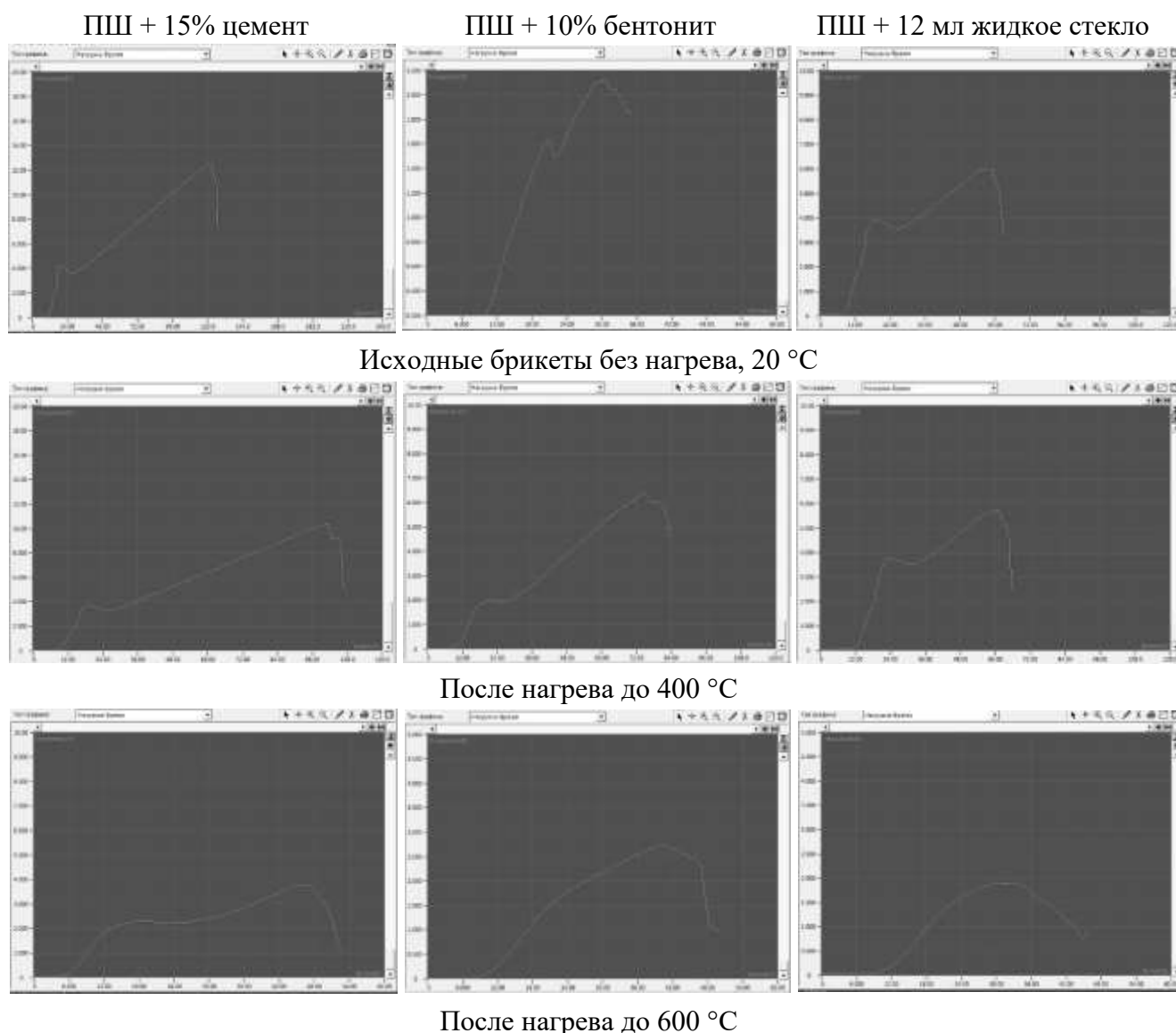
При нагреве цемента и бентонита происходит двухэтапное удаление воды:

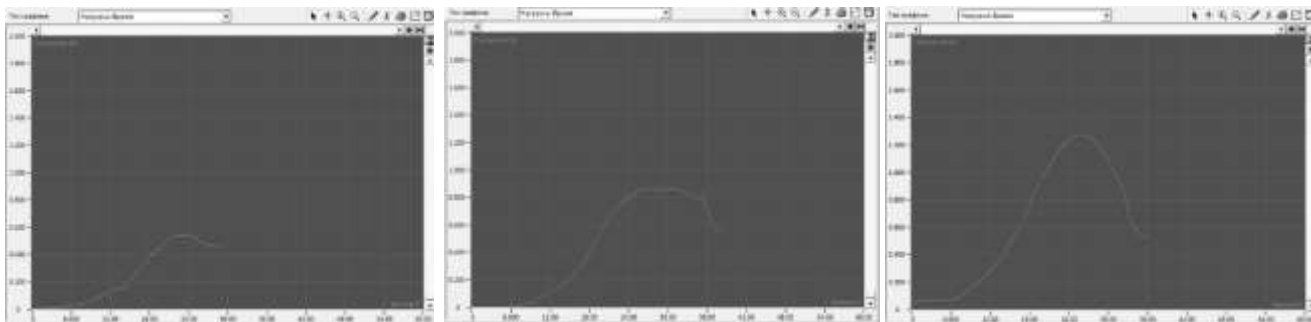
- в интервале 100...300 °С испаряется вода, адсорбированная в порах брикета. Эта влага не оказывает влияния на снижение прочностных характеристик связующего. Наоборот, удаление адсорбционной влаги приводит к увеличению прочности брикетов, например, с жидким стеклом и бентонитом после нагрева до 400 °С;
- в интервале 500...800 °С удаляется кристаллическая связанная вода, в результате нарушается исходная структура связующего и его прочность уменьшается.

Анализ кривых нагружения образцов при испытаниях на прочность (рисунок 3.28) дает полезную информацию о механизме разрушения брикетов. При увеличении температуры нагрева меняется характер разрушения брикетов:

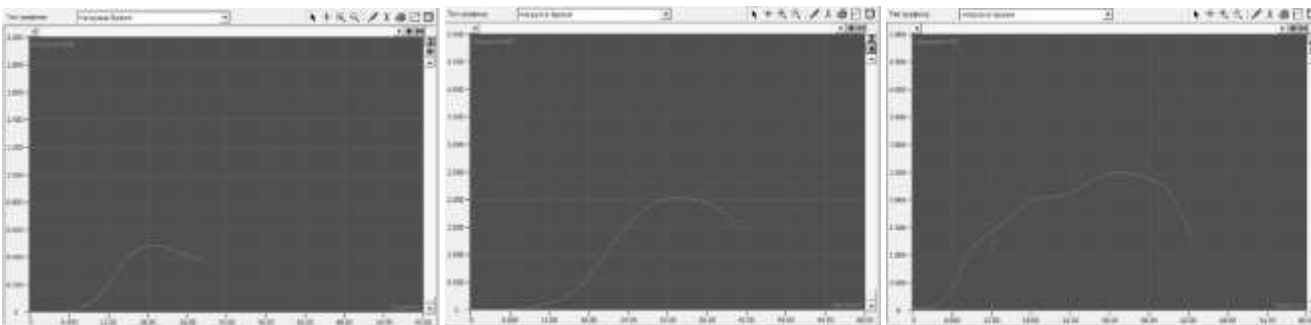
- образцы после нагрева до 20, 400 и 600 °С разрушаются по «жёсткому» механизму (хрупкое разрушение) – пик максимальной нагрузки острый, резко обрывается вниз (за исключением образца {ПШ+жидкое стекло} при 600 °С). Образец раскалывается на крупные куски;
- образцы после нагрева до 800 и 1000 °С разрушаются по «мягкому» механизму – пик максимальной нагрузки пологий и растянутый. Образец не раскалывается, а плавно раздавливается со значительным смещением, частицы брикета перетирают друг друга – в результате получается большое количество мелкой фракции («песок»).

Подобный механизм разрушения полностью подтверждается внешним видом материала брикетов после испытаний на прочность (рисунок 3.29).





После нагрева до 800 °С



После нагрева до 1000 °С

Рисунок 3.28 – Диаграммы нагружения брикетов «время – нагрузка». (Примечание: вертикальный масштаб на диаграммах разный!)



10% цемента



15% цемента



10% бентонита



12 мл жидкого стекла



Таким образом, использование брикетов в качестве добавок к шихте в доменном процессе может столкнуться с затруднениями – при постепенном нагреве шихты существует опасность, что в интервале температур 600...800 °С брикеты могут быть раздавлены вышележащими слоями шихты. Однако литературные данные по давлению «активной массы» столба шихты в доменной печи (примерно 1 кгс/см<sup>2</sup> в нижних слоях) дают основание предполагать, что этого может и не произойти. Даже минимальная прочность брикетов 80...100 кгс нагрузки на брикет соответствует давлению 7...11 кгс/см<sup>2</sup>.

**Выводы по разделу три.** Опробованы методы окатывания, экструзии и брикетирования для окомкования пылевидных материалов. Определено влияние типа связующих и температуры нагрева до 1000 °С на прочностные характеристики брикетов. Показана возможность окомкования пылевидных марганецсодержащих материалов для их утилизации в агломерационном и доменном процессах на АО «Саткинский чугуноплавильный завод».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнены эксперименты по окомкованию пылевидной марганцевой руды месторождения «Маматван» (ЮАР) и пылевидного кокса (80 мас.% руды + 20 мас.% кокса) методами окатывания и экструзии с применением связующего – раствора поливинилацетата (ПВА) в количестве 6 мас.% сверх основы шихты. Установлено, что полученные гранулы по геометрическим размерам и характеристикам прочности пригодны в качестве добавок к агломерационной шихте.
2. Определен химический состав циклонной пыли и шлама водной газоочистки доменного цеха АО «СЧПЗ». Основными компонентами (в пересчете на вещества) являются, мас. %:

Материал	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgO	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Пыль	3,70	27,8	31,2	4,81	0	15,8	4,91	2,34	5,1	1,1
Шлам	0,41	18,1	24,0	0	13,9	18,6	3,63	2,04	1,6	6,2

В шламе часть соединений марганца, магния и кальция представлена гидроксидами; щелочных элементов – солями (хлориды и сульфиты).

3. Выполнены эксперименты по изготовлению брикетов методом прессования на лабораторном прессе. Диаметр брикетов 40 мм, высота 30 мм ± 2 мм, основное

давление прессования 210 атм. Прочность брикетов оценивали по нагрузке раздавливания на гидравлической испытательной пресс-машине, приложение нагрузки с торцов брикета. Определяли «холодную» прочность брикетов (после высушивания при комнатной температуре) и прочность остывших брикетов после нагрева до 400, 600, 800 и 1000 °С в атмосфере CO + CO<sub>2</sub>.

4. Исследовано влияние связующих:

- «жидкое стекло» (водный раствор силиката натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; силикатный модуль 3,0; плотность 1,47 г/см<sup>3</sup>);
- «пушонка» (порошок Ca(OH)<sub>2</sub> с примесями CaO и CaCO<sub>3</sub>);
- клей ПВА (48%-ный водный раствор поливинилацетата) на прочность брикетов при 20 °С и после нагрева до 1000 °С. Основные результаты:

Сухая шихта ПШ: 50% пыль + 50% шлам		
Добавка связующего на 100 г сухой шихты	Прочность 20 °С, кгс	Прочность 1000 °С, кгс
6 мл ж.ст.	225	86
6 мл ж.ст. + 6 г «пушонка»	430	88
6 мл ж.ст. + 3,14 г ПВА	630	76
12 мл ж.ст.	<b>404</b>	<b>264</b>
12 мл ж.ст. + 12 г «пушонка»	524	<b>21</b>

Лучшим сочетанием свойств обладает жидкое стекло. Оно обеспечивает приемлемую прочность брикетов и в холодном состоянии, и после обжига, особенно при повышенной концентрации связующего (12 мл в экспериментах).

«Пушонка», в сочетании с жидким стеклом, обеспечивает повышение холодной прочности брикетов. Однако после обжига прочность брикетов такая же, как и с одним жидким стеклом. Повышенная концентрация «пушонки» (12 г в экспериментах) приводит к резкому падению прочности брикетов после обжига.

ПВА в сочетании с жидким стеклом более сильно, чем «пушонка», увеличивает холодную прочность брикетов. Однако при обжиге ПВА разрушается, и прочность обожженных брикетов такая же, как и с одним жидким стеклом.

5. Исследовано влияние связующих:

- «жидкое стекло» (водный раствор силиката натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; силикатный модуль 3,0; плотность 1,47 г/см<sup>3</sup>);
- цемент марки М-400;

– бентонит на прочность брикетов при 20 °С и после ступенчатого нагрева до 400, 600, 800 и 1000 °С. Изготовлены три серии брикетов с различными типами связующих:

Состав и шифр образцов		
ПШ + цемент	ПШ + бентонит	ПШ + жидкое стекло
Пыль .....50 г	Пыль .....50 г	Пыль .....50 г
Шлам .....50 г	Шлам .....50 г	Шлам .....50 г
Цемент.....10 и 15 г	Бентонит.....10 г	Ж.стекло.....12 мл
Вода .....40 и 50 мл	Вода .....50 мл	Вода .....26 и 40 мл

Усредненные значения прочности брикетов:

Тип шихты	Нагрузка разрушения брикетов (кгс) в зависимости от температуры нагрева брикетов				
	20 °С	400 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
ПШ + цемент	850	840	426	60	90
ПШ + бентонит	240	590	290	82	154
ПШ + жидкое стекло	576	600	190	127	250

Установлено, что для всех брикетов, независимо от типа связующего, характерно резкое уменьшение прочности после нагрева в интервале температур 600...800 °С. Причина разупрочнения брикетов – «разрыхление» кристаллической структуры частиц пыли и шлама, а также структуры связующего в результате интенсивного распада кристаллогидратов и карбонатов, приходящегося на интервал температур 500...900 °С.

В целом можно считать, что цель работы достигнута, задачи – решены.

Результаты работы рекомендуется использовать на АО «Саткинский чугуноплавильный завод» для разработки технологий утилизации пылевидных руд и кокса, пылей и шламов системы газоочистки исследованными методами окомкования.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лотош, В.Е. Безобжиговое окускование руд и концентратов / В.Е. Лотош, В.И. Окунев. – М.: Наука, 1980. – 216 с.
2. Справочник по обогащению руд. Специальные и вспомогательные процессы, испытания обогатимости, контроль и автоматика / Под ред. О.С. Богданова, В.И. Ревнивцева. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1983. – 376 с.
3. Пузанов, В.П. Структурообразование из мелких материалов с участием жидких фаз / В.П. Пузанов, В.А. Кобелев. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2001. – 634 с.
4. Лотош, В.Е. Безобжиговое окускование тонкодисперсных материалов и мелочи полезных ископаемых / В.Е. Лотош. – Екатеринбург: ИД «Филантроп», 2009. – 525 с.
5. Теоретические основы производства окускованного сырья: учебное пособие для высших учебных заведений / Д.А. Ковалев, Н.Д. Ванюкова, В.П. Иващенко и др. – Днепропетровск: НМетАУ, ИМА-пресс, 2011. – 476 с.
6. [http://emchezgia.ru/syrye/17.1\\_Konveyernaya\\_mashina.php](http://emchezgia.ru/syrye/17.1_Konveyernaya_mashina.php)
7. [http://www.rc-p.ru/promyshlennost\\_proizvodstvo/technologicheskij\\_process\\_proizvodstva.html](http://www.rc-p.ru/promyshlennost_proizvodstvo/technologicheskij_process_proizvodstva.html)
8. <http://russianpatents.com/patent/227/2277363.html>
9. <http://masters.donntu.org/2014/igg/sadovoy/diss/index.htm>
10. <http://www.zamnoy.com/blogs/saprex/160256375/2014-12-22/udobrenija>
11. <http://steel-education.org/content/razdel-12-sovremennye-sposoby-i-tehnologiiibriketirovaniya-metallurgicheskikh-material>
12. Металлургия чугуна / Под ред. Ю.С. Юсфина. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.
13. Бабарыкин, М.М. Теория и технология доменного процесса / М.М. Бабарыкин. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2009. – 257 с.
14. <http://metal-archive.ru/domennyy-process/2092-sootnoshenie-sil-v-domennoypechi-pri-rovnom-ee-hode.html>
15. Вегман, Е.Ф. Теория и технология агломерации / Е.Ф. Вегман. – М.: Metallurgy, 1974. – 288 с.
16. Коротич, В.И. Агломерация рудных материалов. Научное издание / В.И. Коротич, О.А. Фролов, Г.Н. Бездежский. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2003. – 400 с.
17. Производство агломерата: технология и оборудование / А.К. Торговец, И.А. Пикалова, Е.Ю. Тарасенко, Ю.С. Юсупова. – Темиртау: Изд-во КГИУ, 2013. – 134 с.

18. Кардашов, В.А. Полимерные клеи. Создание и применение / В.А. Кардашов, А.П. Петрова. – М.: Химия, 1983. – 256 с.
19. Корнеев, В.И. Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
20. <http://www.bibliotekar.ru/7-stroymaterialy/42.htm>