

Кинетические закономерности структурообразования окатышей и их деструкция при механических и термических нагрузках

Конечная цель регулируемого процесса структурообразования — получение окускованных материалов, удовлетворяющих требованиям потребителей. Поэтому эффективность применения минеральных вяжущих в рудоподготовке определяется не только их стоимостью и затратами на окускование, но также и служебными свойствами, в частности способностью противостоять деструктивным воздействиям при погрузочно-транспортных операциях и последующем использовании в различных плавильных агрегатах. Определенную информацию об этом дают лабораторные испытания (металлургическая оценка) свойств безобжиговых окатышей. Именно при безобжиговом окусковании процессы структурообразования химико-металлургических шихт с минеральными вяжущими доводятся до конца в отличие от других способов рудоподготовки (агломерация, обжиг окатышей), где они обычно прерываются в начальной стадии. Предметом рассмотрения в разделе являются особенности упрочнения структур твердения и их разрушение под воздействием механических нагрузок, высоких и низких температур. Первые имитируют условия транспортировки, вторые — хранение окускованных материалов и пребывание в различных технологических агрегатах. Излагаются преимущественно результаты автора, имеющие приоритетный характер (Оптимальные..., Лотош, 1982; Доменная..., Лотош..., 1975, №20; Metallургические..., 1971; Metallургические..., 1983).

9.1. Кинетические закономерности структурообразования

Как показали исследования, структурообразование тонкодисперсных материалов с минеральными вяжущими определяется протекающими в них многочисленными физико-химическими превращениями, причем наблюдается определенная симбатность между количеством новообразований и прочностью твердеющих образцов. Поэтому с высокой степенью вероятности можно допустить, что кинетика структурообразования рассматриваемых композиций может быть описана уравнениями

для гетерогенных реакций (9.2 и 9.3). Наиболее универсальным и «пластичным» из них является уравнение Казеева — Колмогорова — Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (9.1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества за время t ; k , n — постоянные, отождествляемые соответственно с константой скорости и кажущимся порядком реакции. Постоянные определяются графически по тангенсу угла наклона прямой в логарифмических координатах $\lg[-\lg(1 - \alpha)] - \lg t$ и отсекаемому ею отрезку на оси ординат:

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg k_1 + n \lg t, \quad (9.2)$$

где $\lg k_1 = \lg k + \lg \lg e = \lg k + 0,36$.

Другие уравнения носят более частный характер. Диффузионную область описывают уравнения Яндера и Павлюченко соответственно:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \alpha}{\alpha}}\right)^2 = k_{\text{я}} t, \quad (9.3)$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_{\text{п.г}} \sqrt{t}, \quad (9.4)$$

(в уравнении 9.3 доля вещества α выражена в %).

Для переходной области справедливо уравнение Таммана — Фишбека:

$$k_{\text{т-ф}} = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \alpha}{100}} - C\right) / \ln t, \quad (9.5)$$

где C — постоянная величина.

Для реакций, лимитируемых скоростью химического взаимодействия, применимы уравнения Будникова — Гистлинга и Павлюченко соответственно:

$$k_{\text{б-г}} = [(1 - \alpha)^{2/3} - 1] / t, \quad (9.6)$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_{\text{п.х}} t. \quad (9.7)$$

Уравнение Рогинского — Шульца учитывает скорость образования зародышей новых фаз (без учета того, что со временем отдельные зародыши начнут слипаться):

$$k_{p-ш} = \frac{\alpha}{\alpha^{2/3}(1-\alpha)^{2/3}t} \quad (9.8)$$

В формулах (9.1–9.8) в нашем случае под α понимается доля прочности структур твердения (от максимальной) за данный промежуток времени при кажущемся порядке n и константе скорости k структурообразования, что соответствует представлениям авторов работы (Саркисов...) Применимость этих формул к описанию процессов структурообразования шихт на основе рудного компонента и минерального вяжущего проверена нами для условий нормального твердения, тепловлажностной обработки (пропарки) и послегидратационного доупрочнения пропаренных образцов. Твердеющая композиция содержала магнетитовый концентрат (удельная поверхность $S=180 \text{ м}^2/\text{кг}$), портландцементный клинкер ($S = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$) и воду, взятые в соотношении 92 : 8 : 9 (по массе), что соответствует шихтам промышленного и опытно-промышленного производства. Экспериментальные данные получены усреднением результатов нескольких типичных опытов.

Для процесса структурообразования при нормальном твердении взяты следующие значения изменения относительной прочности (при абсолютном ее значении 162 Н/окатыш через 672 ч):

Продолжительность, ч	24	48	72	168	336	672
Относительная прочность	0,15	0,31	0,39	0,62	0,82	1,0

Обработка результатов по уравнению (9.2) показала, что оно хорошо их описывает (рис. 9.1, кр. 1). Вычислены значения: $k = 0,0158 \text{ ч}^{-1}$; $n = 0,79$. При среднем отклонении $\Delta \ln k_1 = 0,22$ коэффициент вариации v составил 5,4 %. Анализ констант равновесия, рассчитанных по уравнениям 9.3–9.8 показал, что они гораздо хуже описывают кинетику структурообразования в исследованном временном интервале (коэффициенты вариации равны 25–200 %), хотя некоторые из них пригодны для отдельных периодов. В частности, для диффузионной области — формула 9.4 Павлюченко, при описании кинетики структурообразования в период 2–14 и 2–7 сут можно использовать формулу 9.5 Таммана — Фишбека, а выражение 9.6 хорошо коррелирует с данными для периода 1–3 сут. Можно предположить, что в начальный период нормального твердения структурообразование лимитируется скоростью химического взаимодействия, с течением времени возрастает доля диффузионного сопротивления, которое становится определяющим. О преимущественно диффузионном характере процесса можно судить и по величине n . Принято считать, что при $n \geq 1$ структурообразование происходит в кинетическом режиме. Уменьшение величины n характеризует степень перехода

процесса в диффузионную область, и при $n \approx 0,5$ говорят о диффузионном режиме (Ванюков...)

Пропарка (95 °С, конечная прочность 1110 Н/окатыш) проанализирована по следующим данным:

Продолжительность, ч	2	4	6	8	10	12
Относительная прочность	0,10	0,28	0,55	0,80	0,93	1

Обработка данных в логарифмических координатах показала применимость уравнения 9.2 (рис. 9.1, кр. 3). Коэффициент вариации составил 6,0 % при значениях $k = 0,0204 \text{ ч}^{-1}$, $n = 2,05$. Расчеты k по уравнениям 9.3–9.8 свидетельствуют о том, что ни одно из них нельзя использовать для удовлетворительного описания экспериментальных данных ($v = 30\text{--}180\%$), хотя формула (9.8) пригодна для 2–6-часовой тепловлажностной обработки, а выражение 9.7 отражает 6–12-часовой ее период. Можно заключить, что структурообразование в условиях пропарки в первые 6 ч лимитируется возникновением зародышей новой фазы, а далее ограничивается скоростью химического взаимодействия. В целом процесс находится в кинетической области, о чем свидетельствует также кажущийся порядок реакции $n \approx 2$.

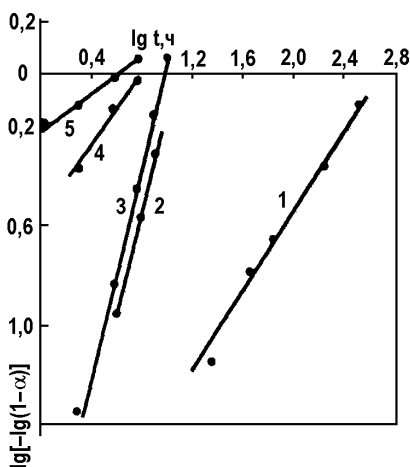


Рис. 9.1. Зависимость прочности структур твердения от времени

1–3 – влажная среда соответственно при 20, 70, 95 °С; 4, 5 – после-гидратационное доупрочнение при 95 и 200 °С образцов, пропаренных при 95 °С

Результаты пропарки при 70 °С, выраженные в логарифмических координатах (рис. 9.1, кр. 2), указывают на применимость уравнения 9.1 и для описания процессов структурообразования при других ее температурах. Параллельность кривых 2, 3 свидетельствует о том, что при тепловлажностной обработке энергия активации структурообразования E не зависит от температуры, т.е. может быть рассчитана по выражению:

$$E = \frac{4,576 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \frac{k_2}{k_1} \quad (9.9)$$

Это же позволяет оценить температурный коэффициент структурообразования:

$$\alpha(T) = k(T + 10)/k(T). \quad (9.10)$$

Значения k и n пропарки при 70°C составили соответственно $0,0204 \text{ ч}^{-1}$ и 2 , $E = 25,9 \text{ кДж/моль}$, $\alpha(T) = 1,02$ (в интервале $70\text{--}95^\circ\text{C}$).

Для кинетического анализа послегидратационного доупрочнения при 200°C пропаренных образцов использованы нижеследующие результаты (прирост конечной прочности 124% по отношению к начальной прочности просушиваемых проб):

Продолжительность, ч	1	2	4	6	8
Относительная прочность	0,766	0,815	0,887	0,927	1

Обработка этих данных показывает (рис. 9.1, кр. 5), что кинетика структурообразования описывается формулами 9.1 и 9.4. Коэффициенты k и n уравнения 9.1 составили $1,38 \text{ ч}^{-1}$ и $0,37$ при коэффициенте вариации $2,7\%$.

Формула (1) оказалась пригодной и для более низкой (95°C) температуры сушки (рис. 9.1, кр. 4), для которой $k = 0,602 \text{ ч}^{-1}$, $n = 0,73$.

Таким образом, учитывая дополнительно применимость уравнения 9.4 и величину n , можно полагать, что на стадии послегидратационного доупрочнения процесс структурообразования находится под диффузионным контролем. В целом можно заключить, что структурообразование металлургических шихт с минеральным вяжущим — это сложный процесс, который, в зависимости от температурно-влажностных условий и продолжительности, контролируется различными стадиями — диффузионными или кинетическими. Вместе с тем при нормальном твердении, тепловлажностной обработке и послегидратационном доупрочнении практически во всем температурном и временном интервалах процесс хорошо описывается уравнением типа Казеева — Колмогорова — Ерофеева. Его параметры (константа скорости, кажущиеся порядок и энергия активации процесса структурообразования), а также температурный коэффициент структурообразования полностью характеризуют кинетику изменения прочности. Сопоставление их значений с параметрами твердения чистых вяжущих (Саркисов...) показывает, что они представляют величины одного порядка.

9.2. Корреляционные зависимости влияния различных факторов на прочность окатышей в опытно-промышленных условиях

Влияние отдельных факторов на процессы структурообразования, наряду с лабораторными исследованиями, неоднократно изучалось автором в опытно-промышленных испытаниях технологий производства автоклавированных и пропаренных окатышей на связках портландцементного типа и известковых. Результаты испытаний согласуются между собой и с данными лабораторных опытов, но, главное, позволяют выполнить количественную оценку влияния отдельных факторов. Ниже представлены результаты статистической обработки данных первых опытно-промышленных испытаний по производству пропаренных окатышей с портландцементной связкой (модельная система) на установке при Кустанайском заводе железобетонных изделий (подробнее см. разд. 12.2). Интервал варьирования отдельных параметров и количество замеров приведены в табл. 9.1. Результаты испытаний обрабатывали в предположении линейной и второго порядка зависимостей $y = f(x)$, отдавая предпочтение той из них, которая имела больший коэффициент корреляции или корреляционное отношение. Значимость их определяли по таблице границ случайных отклонений коэффициентов корреляции от нуля (Румшинский). Рассмотрим только статистически достоверные зависимости.

Очевидна зависимость прочности при сжатии X_6 окатышей-сырцов от крупности X_3 концентрата:

$$X_6 = 0,48 X_3 - 1,97, \quad R = 0,27, \quad (9.11)$$

где R — достоверный коэффициент корреляции.

На прочность X_7 окатышей-сырцов при сбрасывании влияла прочность на сжатие и влажность X_8 :

$$X_7 = 0,249 X_6 + 1,02, \quad R = 0,51, \quad (9.12)$$

$$X_7 = 315 - 69,4 X_8 + 580 X_8^2, \quad H = 0,23, \quad (9.13)$$

где H — корреляционное отношение.

Таблица 9.1

Среднестатистические показатели качества окатышей на портландцементной связке (КЗЖБИ)

Показатели	Интервал варьирования	Число проб	Среднее арифметическое
Крупность концентрата (кл. -74 мкм), %	70,2–97,2	127	85,6
Расход цемента, %	1,6–14,2	146	7,6
Прочность сырых окатышей: на сжатие, Н/окатыш на сбрасывание, раз ¹	18–87 2–20 ¹	144 145	39 10,8
Влажность сырых окатышей, %	6,8–10,4	142	8,3
$P_{сж}$ пропаренных окатышей, Н/окатыш: без сушки после сушки	320–1980 900–4000	146 67	1010 1560 ²
Плотность окатышей, кг/дм ³	4,05–4,30		4,20
Насыпная масса окатышей, кг/дм ³	1,80–1,85		1,82
Общая пористость окатышей, %	23,2–25,8		24,5

Примечания:

¹ — окатыши, выдержавшие 20 сбрасываний, далее не испытывали

² — лабораторные условия

Прочность Y пропаренных окатышей определялась расходом X_4 цемента, потерями X_5 при прокаливании, влажностью X_8 окатышей-сырцов и их прочностью X_7 на сбрасывание (рис. 9.2):

$$Y = 79,7 X_4 + 411, \quad R = 0,52, \quad (9.14)$$

$$Y = 910 + 150 X_5 - 52 X_5^2, \quad H = 0,25, \quad (9.15)$$

$$Y = 713 + 54,9 X_7 - 2,5 X_7^2, \quad H = 0,28, \quad (9.16)$$

$$Y = 3498 + 1227 X_8 - 80 X_8^2, \quad H = 0,26. \quad (9.17)$$

При этом не нашла подходящего объяснения зависимость от прочности на сбрасывание окатышей-сырцов (рис. 9.2, кр. 3). Большие значения ПМПП (2,7–3,7 %) относятся к случаю добавления к обжиг-магнитному 20–40 % гравитационно-магнитного концентрата

(ГМК) и свидетельствуют об отрицательном влиянии ГМК (рис. 9.2, кр. 2). Наиболее тесная связь обнаружена между $P_{сж}$ пропаренных окатышей и расходом цемента. Увеличение его на 1 % приводило к повышению $P_{сж}$ на 80 Н (рис. 9.2, кр. 1). Прочность Y_1 сухих окатышей почти функционально возрастала при увеличении прочности пропаренных окатышей:

$$Y_1 = 22,2 + 1,43 Y, \quad R = 0,95. \quad (9.18)$$

Прирост прочности при сушке составил около 43 %.



Рис. 9.2. Зависимость прочности $P_{сж}$ пропаренных окатышей от расхода цемента (1), потерь при прокаливании (2), прочности на сбрасывание (3) и влажности (4) окатышей

Помимо парных, были получены уравнения множественной регрессии. Анализ показал, что $P_{сж}$ пропаренных и сухих окатышей и $P_{сж}$ окатышей-сырцов росла при повышении расхода цемента, а также существенно снижалась при увеличении потерь при прокаливании в окатышах и в меньшей степени — при повышении влажности окатышей-сырцов и их прочности на сбрасывание:

$$Y = 1307 - 7,1X_3 + 86X_4 - 149X_5 + 6,48X_6 - 4,2X_7 - 35,8X_8, \quad R = 0,62, \quad (9.19)$$

$$Y_1 = 1891 - 10,1X_3 + 122X_4 - 213,5X_5 + 9,3X_6 - 6,0X_7 - 51,0 X_8, \quad (9.20)$$

где R — коэффициент множественной корреляции.

Уравнения 9.11–9.20 и аналогичные им могут быть положены в основу автоматизированных систем управления технологическим процессом производства безобжиговых окатышей.

9.3. Физико-механическая прочность

Физико-механическая прочность окускованного сырья характеризует его способность противостоять нагрузкам, воздействию которых он подвергается при транспортировке от изготовителя до потребителя. В настоящее время наиболее хорошо разработаны способы оценки физико-механической прочности железорудного сырья (ГОСТ 15137-77, ранее применявшиеся Испытания в барабане Рубина, ряд аналогичных зарубежных методов) (Методы..., 1978). Рассмотрим теоретические и экспериментальные зависимости механической прочности безобжиговых окатышей от различных факторов, исходя из некоторых общих представлений.

9.3.1. Теоретические зависимости

Особенностью безобжиговых окатышей является более высокая изотропия прочностных характеристик по их сечению, что объясняется относительно равными температурами упрочнения в центре и на поверхности как всего слоя, так и отдельных образцов.

Очевидно также, что в общем случае кинетическая энергия U столкновения тел, в том числе окатышей, пропорциональна кинетической энергии соударения E и числу этих соударений N :

$$U = kNE. \quad (9.21)$$

Здесь и далее k с индексами — коэффициенты пропорциональности.

Однако к разрушению окатышей приведет не любое соударение, а лишь такое, энергия которого равна или больше критической энергии E_0 , необходимой для разрушения энергий связи между частицами окатыша. Интегральная степень разрушения пропорциональна энергии такого соударения на их число N_0 . Отсюда следует, что:

$$U_0 = k_0 N_0 E_0. \quad (9.22)$$

Кинетическая энергия окатыша с массой m и скоростью v равна $mv^2/2$. При столкновении окатышей в случае, предусмотренном выражением (9.22), имеем:

$$U_0 = k_0 4/6 \pi r^3 \gamma v^2 N_0 = k_{01} r_0^3 \gamma v^2 N_0, \quad (9.23)$$

где r_0 — «критический» размер окатышей с энергией E_0 ;
 γ — его плотность.

Принимаем, что N прямо пропорциональна числу окатышей n ($N = k'n$). В свою очередь:

$$n = \frac{3M}{4\pi^3\gamma}, \quad (9.24)$$

где M — общая масса окатышей. Тогда:

$$N = \frac{k_2 M}{r^3 \gamma}. \quad (9.25)$$

Аналогичное выражение получим для N_0 . Подставив его в (9.23), найдем:

$$U_0 = k_{02} M_0 v^2, \quad (9.26)$$

где M_0 — масса частиц с энергией E_0 .

Примем далее, что прочность F окатыша определяется произведением площади единичных контактов S_0 между частицами на число контактов N_k , пропорциональное числу частиц n_0 :

$$F = k_3 S_0 n_0. \quad (9.27)$$

Очевидно, что:

$$S_0 = k_4 r_{01}^2, \quad (9.28)$$

$$n_0 = k_5 \frac{M_{01}}{r_{01}^3}, \quad (9.29)$$

где r_{01} — радиус частицы в окатыше;

M_{01} — масса окатыша.

Подставив (9.28) и (9.29) в (9.27), получим:

$$F = k_3 / r_{01}. \quad (9.30)$$

Анализируя выражения (9.23), (9.26) и (9.30), можно вывести следующие следствия.

1) Если диаметр окатышей больше критического, то степень разрушения окатыша пропорциональна кубу его диаметра (при постоянном числе частиц). При размере окатышей меньше критического степень разрушения не зависит от их величины. При размере окатышей больше критического степень разрушения достигает максимальных, но постоянных значений ($M_0 \rightarrow M$).

Кроме того, степень разрушения: 2) пропорциональна массе (количеству) окатышей критического или большего размера; 3) пропорциональна плотности окатышей; 4) пропорциональна квадрату скорости движения, например частоте вращения барабана; 5) обратно пропорциональна размеру частиц в окатыше.

9.3.2. Экспериментальные исследования

Окатыши, отвечающие требованиям перевозок, при испытаниях по ГОСТ 15137-77 должны иметь истираемость (кл. -0,5 мм) не более 10 % (предпочтительнее 3–7 %) и прочность на удар (кл. +5 мм) ≥ 95 % (Технический...; Товаровский...; К вопросу..., 1997). Аналогичные требования предъявляют к окатышам за рубежом (Развитие..., 1974).

Нами определена физико-механическая прочность ряда окатышей, преимущественно железорудных. В первой работе исследованы безобжиговые окатыши, состоящие из 91 % качканарского концентрата и 9 % ПЦК Сухоложского цементного завода. Химический состав окатышей, %: 57,2 $\text{Fe}_{\text{общ.}}$, 55,3 Fe_2O_3 , 23,8 FeO , 6,6 CaO , 2,6 MgO , 5,5 SiO_2 , 2,9 Al_2O_3 , 0,01-0,08 S, 1 % П.П.П. (Лотош..., 1975, №20).

Результаты определений показали наличие взаимосвязи между прочностью на удар, истираемостью и прочностью на сжатие окатышей равного размера. При величине последней 1100–1600 Н/окатыш (диам. 15 мм) прочность на удар составила 90 %, а истираемость 7–8 %. При прочности на сжатие менее 1100 Н/окатыш эти показатели заметно ухудшились (рис. 9.3).

Таким образом, выявляется своего рода «критическая» прочность окатышей на сжатие. При прочности менее критической механическая прочность окатышей резко ухудшается, при более высокой — медленно повышается. Критической прочности соответствуют силы сцепления, сопоставимые или меньшие критической энергии E_0 разрушения связей между частицами окатышей (разд. 9.3.1). Для окатышей из железорудных концентратов типа качканарского и лисаковского она составляет 1000–1100 Н/окатыш (диам. 15 мм).

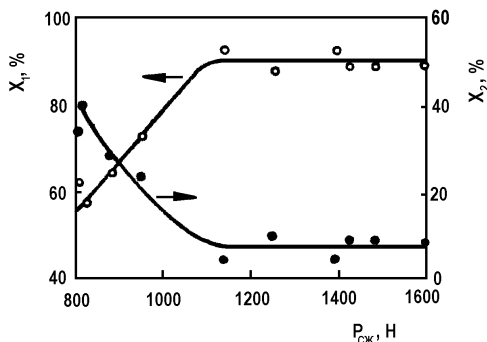


Рис. 9.3. Зависимость механической прочности окатышей от прочности на сжатие $P_{сж}$
 X_1 — прочность на удар; X_2 — истираемость. ГОСТ 15137-69 (77)

Прочность на сжатие возрастает при повышении размеров окатышей (рис. 9.4). Эта зависимость близка к прямолинейной, и увеличение диаметра на 1 мм (в интервале 9–22 мм) повышает прочность на 100–170 Н. В связи с этим, на первый взгляд, очевидным представляется, что увеличение размеров окатышей является одним из наиболее эффективных путей повышения их механической прочности. Однако опытные данные и ранее выполненный теоретический анализ показывают, что это не так.

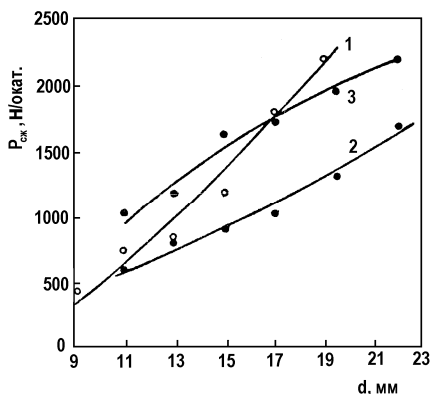


Рис. 9.4. Зависимость прочности окатышей $P_{сж}$ от диаметра d
 1 — окатыши ускоренного твердения из обжиг-магнитного концентрата Лисаковского ГОКа; 2, 3 — окатыши из качканарского магнетитового концентрата: 2 — пропарка (6 ч), 3 — нормальное твердение (28 сут)

На рис. 9.5, а представлена зависимость механической прочности окатышей от диаметра, выявленная на образцах из обжиг-магнитных концентратов (состав, %: 55 Fe, 21,4 FeO, 4,1 CaO, 8,7 SiO₂).

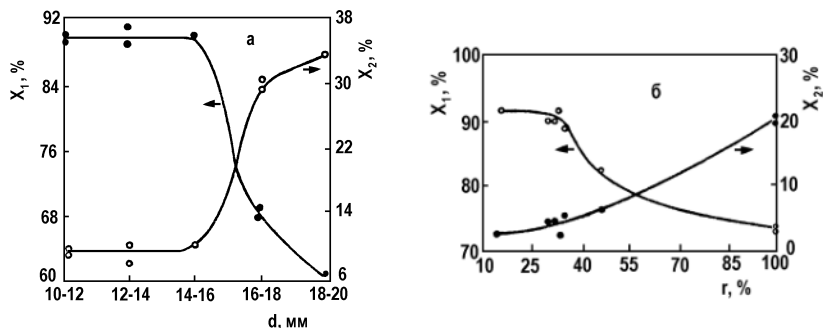


Рис. 9.5. Зависимость прочности на удар (X_1) и истираемости (X_2) от диаметра d окатышей (а) и содержания r фракции +15 мм (б)

Как видно, механическая прочность окатышей диаметром 10–16 мм практически не меняется (прочность на удар и истирание соответственно 90 % и ниже 10 %). У более крупных окатышей прочность на удар вначале снизилась до 60–70 %, истираемость возросла до 30–34 %, а затем стала наблюдаться тенденция к стабилизации механической прочности окатышей.

Зависимость механической прочности окатышей от содержания крупной фракции, полученная на образцах из качканарских концентратов, представлена на рис. 9.5, б. Как видно, повышение содержания фракции +15 мм с 35 до 100 % уменьшило прочность на удар с 92 до 76 % и увеличило истирание с 7–8 до 20 %. Таким образом, высокими механическими свойствами обладают окатыши с прочностью на сжатие не менее 1100 Н, содержащие не более 35 % фракции +15 мм.

Результаты испытаний механической прочности окатышей в зависимости от их размера и количества крупной фракции находятся в хорошем согласии с теоретическими следствиями 1, 2 (разд. 9.3.1) и подтверждают наличие критического размера окатышей (16 мм для образцов из железорудных концентратов).

Механическая прочность окатышей оказалась также существенным образом зависящей от их насыпной массы (плотности). Так, для образцов, изготовленных из шламов металлургического производства ЧМЗ и извести, установлена следующая зависимость:

прочность на сжатие, Н/окат.	890	610	540	480
прочность на удар, %	94,5	89,4	62,5	39,6
истирание, %	5,5	8,2	34,7	42,3

Как видно, механическая прочность этих окатышей, удовлетворяющая требованиям транспортировки, обеспечивается прочностью на сжатие порядка 600 Н, что существенно ниже критической прочности окатышей из магнетитовых концентратов. Столь заметные отличия объясняются, в основном, большой разницей в насыпной массе окатышей из шламов и концентратов (соответственно 1,30 и 1,85 кг/дм³) и более высокой дисперсностью шламов (300 м²/кг против 150 м²/кг). Порозность же слоя окатышей, независимо от размера фракции, практически одинакова и составляет 46,0—49,0 %.

Аналогичная прямо пропорциональная зависимость критической прочности окатышей от их насыпной массы установлена и для других материалов (табл. 9.2).

Полученные результаты хорошо согласуются со следствиями 3 и 5 теоретического анализа (разд. 9.3.1).

Таблица 9.2

Физико-механические характеристики безобжиговых окатышей из различных рудных материалов

Рудная часть	Прочность на:			Насыпная масса, г/см ³
	сжатие, Н/окатыш	удар, % (+5мм)	истирание, % (-0,5мм)	
Железорудный концентрат	1170	92,3	5,7	1,88
Хромовый концентрат	1060	95,5	3,3	1,80
Шламы прокатной окалины	1000	95,0	7,0	1,65
Марганцевый концентрат	940	92,9	3,2	1,55
Доменные шламы	610	93,0	4,6	1,33
То же, цинкодержащие	290	89,3	8,6	0,95—1,0

Статистическая обработка результатов механических испытаний проб опытно-промышленных окатышей из лисаковского обжиг-магнитного концентрата подтвердила ранее установленные зависимости. В частности, их истираемость (Y_1) возрастала при повышении содер-

жания фракции +16 мм (X_1) и крупности концентрата (X_2) и снижалась при повышении прочности на сжатие (X_3). Зависимости для прочности на удар (Y_2) оказались противоположными.

$$Y_1 = 93,4 - 0,49 X_1 + 0,003 X_1^2, \quad H = 075, \quad (9.31)$$

$$Y_2 = 6,6 + 0,35 X_1 - 0,0018 X_1^2, \quad H = 0,75, \quad (9.32)$$

$$Y_1 = 769,25 - 15,96 X_2 + 0,0093 X_2^2, \quad H = 0,43, \quad (9.33)$$

$$Y_2 = -601,1 + 14,41 X_2 - 0,0845 X_2^2, \quad H = 0,45, \quad (9.34)$$

$$Y_1 = 90,0 - 0,0115 X_3 + 0,63 \cdot 10^{-5} X_3^2, \quad H = 0,41, \quad (9.35)$$

$$Y_2 = 0,13 + 0,0214 X_3 - 0,85 \cdot 10^{-5} X_3^2, \quad H = 0,36, \quad (9.36)$$

где H — корреляционные отношения.

Результаты расчетов по этим уравнениям, представленные на рис. 9.6, показали, что при повышении в окатышах содержания кл. +16 мм и кл. -74 мкм в концентрате соответственно на 10 % и 1 % их истираемость изменяется на 1,5 и 1,1 %. При прочности на сжатие в интервале 1100–1500 Н истираемость остается практически постоянной, но снижается на 0,8–0,9 % при повышении прочности на 100 Н в интервале 1500–2000 Н.

Помимо уравнений парной было получено уравнение множественной регрессии:

$$Y_1 = 53,3 - 0,0037 X_3 + 0,18 X_1 - 0,44 X_2, \quad R = 0,85, \quad (9.37)$$

где R — коэффициент множественной корреляции.

Как видно, истираемость окатышей возрастает при содержании в них кл. +16 мм и крупности концентрата и снижается при повышении их прочности на сжатие.

Теоретические и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с известными исследованиями зарубежных авторов. В ряде работ показано, что увеличение диаметра магнетитовых окатышей на портландцементной связке с 15 до 25 мм более чем вдвое повышает их прочность на сжатие, однако механическая прочность (в барабане ASTM) существенно снижается (Svensson..., 1969; Svensson..., 1971; Linder..., 1970):

Диаметр окатышей, мм	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	23,0
Барабанная проба (кл. +6 мм), %	97	95	92	89	83	70

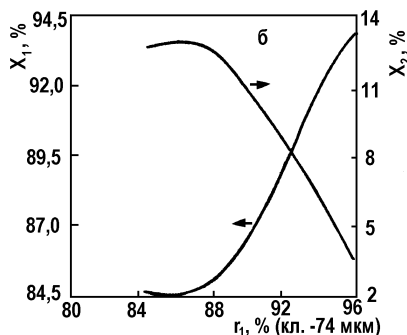
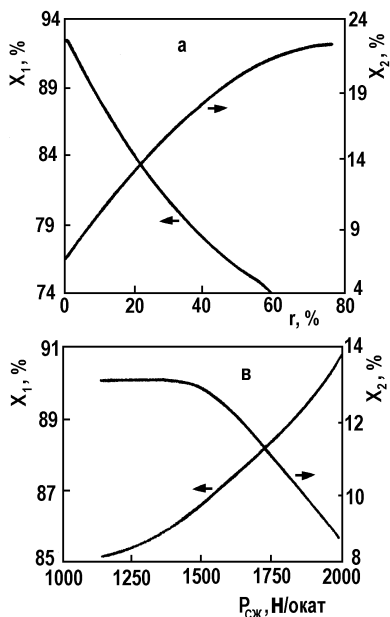


Рис. 9.6. Зависимость прочности на удар (X_1) и истираемости (X_2) окатышей от содержания r фракции +16 мм, крупности концентрата r_1 и прочности $P_{сж}$ (статистическая обработка)

Математическая обработка этих данных, выполненная нами, показала, что истираемость $P_{ист.}$ окатышей пропорциональна кубу их диаметра, выраженному в сантиметрах, и равна $2,3 d^3$. Результаты совпадают со следствием 1 разд. 9.3.1. Судя по этим данным, критический размер окатышей составил 17 мм.

Представления о критическом размере и прочности на сжатие позволяют объяснить данные работ, в которых не установлено связи между прочностью обожженных окатышей на сжатие и механической прочностью (О пределе...; Улучшение...; Жак...) Очевидно, что в этих исследованиях прочность на сжатие превышала критическую и находилась в области слабо выраженной зависимости между исследуемыми параметрами. Становятся ясными также результаты работы, по данным которой обожженные окатыши из марганцевых концентратов (насыпная масса $1,5 \text{ кг/дм}^3$) при относительно малой в сравнении с железорудными окатышами прочности на сжатие (900–1200 Н) имеют высокую прочность на удар (88–89 %) и низкую истираемость (6,6–6,5 %) (Производство..., 1979, №18).

Вместе с тем необходимо учитывать принципиально отличные механизмы упрочнения безобжиговых и обжиговых окатышей, что в некоторых случаях обуславливает существенно разный характер одно-

именных зависимостей. Так, найдено, что прочность обожженных окатышей на сжатие и механическая прочность находятся в экстремальной (с максимумом) зависимости от их размера (Улучшение...) Возможно, это объясняется ростом анизотропии свойств окатышей по сечению, вызванной повышением неравномерности их обжига с увеличением диаметра. В безобжиговых окатышах твердение протекает по всему объему и роста анизотропии свойств при увеличении размеров образцов в исследованных пределах (9–22 мм) не происходит, что обеспечивает симбатность зависимости их механической прочности от диаметра прочности на сжатие.

В целом, при равной прочности на сжатие механическая прочность безобжиговых окатышей не ниже, чем обжиговых. В частности, обжиговые окатыши из качканарского концентрата при прочности на сжатие 1350–1670 Н имели прочность на удар и истирание 84,2 и 11,9 % (Улучшение...), а безобжиговые – соответственно 1100–1600 Н, 90 и 7,8 %. Обжиговые окатыши из обжиг-магнитных концентратов с прочностью на сжатие 1800–2250 Н имели прочность на удар и истирание 80–95 и 10–4 % (Рахимов...), а безобжиговые – соответственно 1150 Н, 91,0 и 6,6 % (разд. 11.2.2).

Обращает внимание незначительное количество промежуточного класса (-5 +5 мм) в безобжиговых окатышах.

Аналогичные данные получены позднее (Исследование..., 1986). Испытания автоклавируемых окатышей (1) из лисаковского обжиг-магнитного концентрата (технология Уралмеханобра), обожженных окатышей ССГОКа (2) и ЛебГОКа (3) дали следующие результаты:

Показатель	1	2	3
$P_{сж}$, Н	1400	2265	2010
прочность на удар, %	92,8	95,5	93,9
истирание, %	2,1	1,8	0,3

Достаточно высокая механическая прочность безобжиговых окатышей подтверждена также данными исследований Карметкомбината, выполненных в период доменных плавов (подробнее – разд. 12.8). При сбрасывании на стальную плиту пробы массой 15 кг с высоты двух метров установили, что пропаренные окатыши с прочностью на сжатие 1060 Н образуют меньше мелочи, чем агломерат и обожженная сидеритовая руда, хотя уступают по этому показателю более прочным ($P_{сж} = 2210$ Н) окатышам ССГОКа и атасуйской доменной руде (рис. 9.7). Весьма высоким оказался выход мелочи в автоклавируемых окатышах с прочностью на сжатие 500 Н (Производство..., 1983, №4).

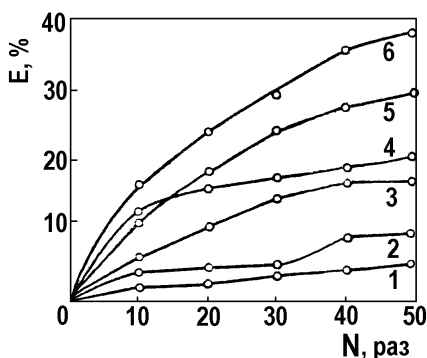


Рис. 9.7. Зависимость выхода мелочи E (кл. 5-0 мм) от числа N сбрасываний для различных железорудных материалов

$h = 2,0$ м, масса пробы 15 кг, стальная плита; 1 — окатыши ССГОКа, $P_{сж} = 2210$ Н; 2 — ата-суйская доменная руда; 3 — окатыши ЛисГОКа пропаренные, $P_{сж} = 1060$ Н; 4 — агломерат аглофабрики №2 Карметкомбината; 5 — обожженная сидеритовая руда; 6 — окатыши ЛисГОКа автоклавированные, $P_{сж} = 500$ Н

даже существенно возрастает при гидратации. В обжиговых окатышах в результате спекания она уменьшается.

9.4. Морозостойкость и устойчивость к атмосферным воздействиям

Безобжиговые окатыши после упрочнения содержат определенное количество влаги: 3–5 % после пропарки и автоклавной обработки, 1–2 % после последующей их выдержки на воздухе. В зимний период замерзание воды и увеличение ее объема может привести к деструктивным явлениям в окатышах. Отмечается, что фазовое превращение вода—лед является одной из причин ускоренного разрушения бетона, причем морозостойкость цементного камня определяется не общим количеством воды, а лишь капиллярной и водой в порах радиусом более $100 \text{ \AA}$, замерзающими при температурах близких к 0°C (Роль...;

Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами исследований (рис. 9.3) и понятием о критической прочности на сжатие, рассмотренными в разд. 9.3.

Существенно отличающей их характеристикой является удельная поверхность безобжиговых окатышей. По данным Института черной металлургии (ИЧМ) г. Днепропетровска, удельная поверхность окатышей фракций 11–15 и 16–20 мм, определенная методом тепловой десорбции азота, составила соответственно 11100 и $12800 \text{ м}^2/\text{кг}$, что на два порядка выше, чем у окисленных окатышей (Металлургические..., 1983). Столь большая разница объясняется тем, что исходная поверхность рудного компонента в безобжиговых окатышах сохраняется, а в вяжущем, как отмечалось выше,

Нара). Здесь излагаются результаты наблюдений за морозостойкостью окатышей в период опытно-промышленных испытаний 1975–1976 гг. (разд. 12.2).

Было выявлено, что окатыши-сырцы при замораживании обычно разрушаются с образованием крупных радиальных трещин.

Исследования по морозостойкости пропаренных окатышей выполнены при средней температуре воздуха $-20\text{--}25^\circ\text{C}$. Окатыши после пропарки делили на две части, одну из которых испытывали на сжатие, а другую в течение суток выдерживали вне помещения. Замороженную пробу испытывали на сжатие, затем через заданные промежутки времени определяли прочность размороженных окатышей. Выявлено, что образцы с прочностью 770–1160 Н в цикле замораживание–размораживание не претерпевают изменений (рис. 9.8), а при прочности более 1200 Н несколько разупрочняются. После размораживания все пробы окатышей в течение 1–2 недель быстро повышают прочность (на 10–20 % для прочных и на 30–50 % – для менее прочных образцов). Спустя 2–4 недели прочность окатышей стабилизируется, ее изменения с вероятностью 95 % не выходят за доверительный интервал значений среднего арифметического.

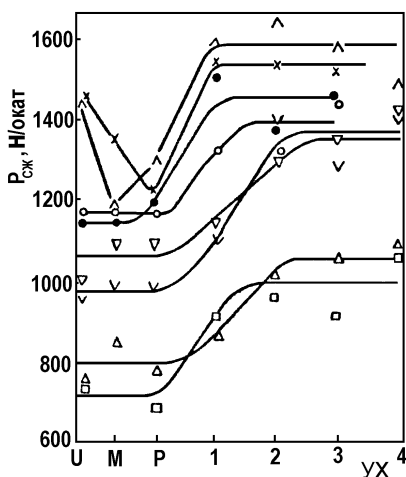


Рис. 9.8. Изменение прочности $P_{сж}$ пропаренных окатышей в зависимости от условий хранения (УХ)

U — окатыши после пропарки; M — то же, после суточного хранения при $-21\text{--}25^\circ\text{C}$; P — то же, через сутки после размораживания; 1, 2, 3, 4 — естественная сушка при $20\text{--}25^\circ\text{C}$, недели

Более существенное влияние замораживания на деструкцию окатышей с высокой прочностью можно объяснить тем, что они обладают повышенной плотностью, и фазовые превращения вода — лед приводят к большему механическому повреждению структуры.

Хранение окатышей на портландцементной связке на открытом складе ЛисГОКа в течение двух лет привело к монотонному повышению прочности с 650—1000 Н до 1500—2000 Н, что наряду с вышеизложенным свидетельствует о высокой морозостойкости их и устойчивости к атмосферным воздействиям. По данным зарубежных исследований, транспортировка замороженных скатышей на портландцементной связке не дает увеличения мелочи, напротив, барабанная проба их улучшается (Garcia...)

К этому следует добавить, что автоклавированные окатыши на известковой связке также без разрушения хранились на открытом складе в течение 1—2 лет.

Таким образом, безобжиговые окатыши пригодны к хранению на открытых складах практически неограниченное время без снижения и даже с повышением их физико-механической прочности. Однако это справедливо только для гидратационно-твердеющих связок.

9.5. Реологические свойства

Как известно, реология изучает механические свойства системы по проявлению деформаций под действием внешних напряжений, при этом под деформацией понимается относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. Деформации делятся на упругие и остаточные. При упругой деформации структура тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки (напряжения), остаточная деформация необратима, изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Связь между величиной упругой деформации ε и приложенной нагрузкой P устанавливается законом Гука:

$$P = E\varepsilon, \quad (9.38)$$

где E — коэффициент пропорциональности (модуль упругости, модуль Юнга).

В свою очередь, при сжатии—растяжении $\varepsilon = \Delta l/l$, где Δl — изменение линейного размера тела, l — его первоначальный линейный размер. Подставив это в формулу (9.38), после преобразования имеем:

$$E = \frac{Pl}{\Delta l} \quad (9.39)$$

Автором совместно с Э.А. Хопуновым выполнено сравнительное изучение деформаций безобжиговых и обжиговых окатышей (диаметр 15 мм) при одноосном сжатии (Хопунов..., 1979). Как видно (рис. 9.9), они относятся к категории хрупких материалов, так как практически не имеют области остаточных деформаций. Вместе с тем для них хорошо выполняется зависимость между величиной приложенной нагрузки и относительной деформацией. Отклонение от нее (рис. 9.9, кр. 3) объясняется разрушением микрополости образца. Обработка данных рис. 9.9 по формулам (9.38) и (9.39) дает следующие значения модуля Юнга и $\Delta l/l$ для различных типов окатышей:

	1	2	3
Е, ГПа	5,48	2,16	0,80
$\Delta l/l$, %	1,24	1,4	3,67

Здесь позиции 1, 2, 3 соответствуют рис. 9.9. Величины модуля упругости окатышей ($\sim 10^9$ Па) находятся на уровне, характерном для молекулярных кристаллов, который на два порядка ниже, чем у металлов, то есть окискованные материалы гораздо менее жестки. Окатыши также значительно уступают металлам по величине относительной деформации, которая у стали, например, достигает 28 %, но имеют сопоставимые характеристики с кирпичом (0,74–3,0 %). Вместе с тем видно, что безобжиговые образцы переносят большие, чем обожженные, относительные деформации и гораздо менее жестки (имеют в несколько раз меньший модуль Юнга). Этим и объясняется тот факт, что обожженные окатыши должны иметь гораздо более высокую прочность на сжатие, чтобы выдержать одну и ту же величину относительной деформации (Лотош..., Кошице, 1990).

Способность безобжиговых образцов выдерживать большую степень деформации объясняется тем, что их связка представлена в основном гелеобразными субмикрористаллическими частицами слоистого строения, обладающими большей эластичностью.

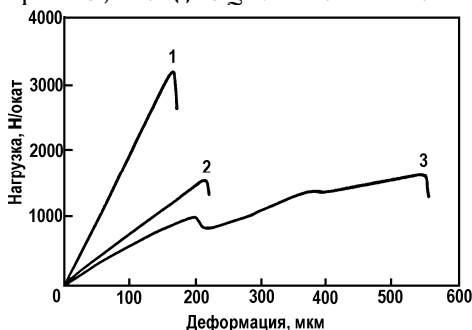


Рис. 9.9. Диаграммы деформирования окатышей
 1 — обожженные, качканарский концентрат, $P_{сж} = 3400$ Н; 2 — безобжиговые, качканарский концентрат, ПЦК, $P_{сж} = 1500$ Н; 3 — то же, шламы ПНТЗ, ИШВ, $P_{сж} = 1500$ Н

9.6. Деструкция при нагревании в окислительной атмосфере

Исследования показали, что наиболее существенные различия наблюдаются у двух групп окатышей: с гидратационно-твердеющими вяжущими, например на портландцементной основе, и с воздушно-твердеющими (на основе извести, магнезиальных вяжущих).

9.6.1. Гидратационно-твердеющие вяжущие

На рис. 9.10 представлена зависимость прочности от температуры термообработки окатышей на связках различного минералогического состава. Как видно (рис. 9.10, а, кр.1), магнетитовые окатыши на ПЦК при нагревании до 600 °С увеличивают прочность. Удаление воды при более высоких температурах сопровождается перестройкой или разрушением кристаллической решетки новообразований, например $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что снижает прочность. Однако она остается достаточно высокой и после 700 °С вновь возрастает, что объясняется развитием процессов усадки в необожженной и высокодисперсной шихте. Таким же образом изменяется прочность хромовых окатышей, однако ее рост, связанный с развитием усадки, наблюдали при 1000 °С (Лотош..., Варна, 1990).

Аналогично изменялась прочность окатышей из сульфидного концентрата со связкой из гашеной извести (рис. 9.10, а, кр. 2). Это объясняется тем, что в рассматриваемой шихте (разд. 6.3) образуется гель, состоящий из гидрооксисульфида кальция, гипса, ссомольнокита и кальцита. Спад при 500 °С, а также при 700–800 °С обусловлен разложением большого количества неусвоенной извести, интенсивным выгоранием серы при 600–800 °С и разложением кальцита.

Окатыши из доменных шламов на портландцементной связке (рис. 9.10, а, кр. 3) изменяли прочность аналогично предыдущим пробам, но имеются и отличия, объясняемые особенностями рудной части. Наличие большого количества адсорбированных газов в шламах и их удаление при нагревании снижает прочность окатышей при температурах до 400 °С. Восстановление шламов при температуре 600 °С и более содержащимся в них углеродом обуславливает разупрочнение окатышей.

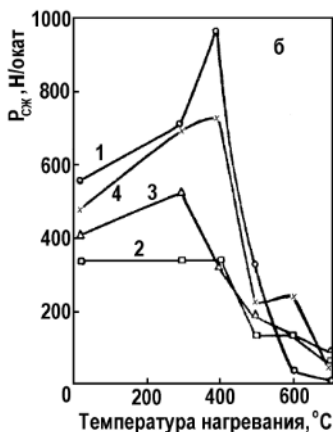
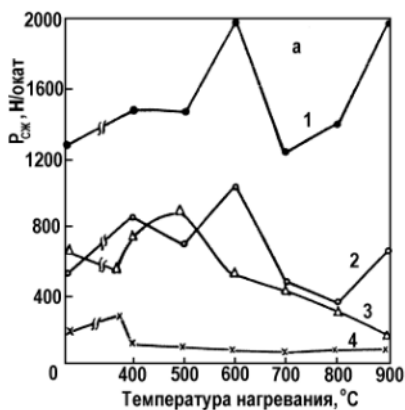


Рис. 9.10. Изменение прочности $P_{сж}$ окатышей ускоренного твердения при нагревании на воздухе

Продолжительность выдержки: 400 °C — 1 ч, 500–800 °C — 0,5 ч

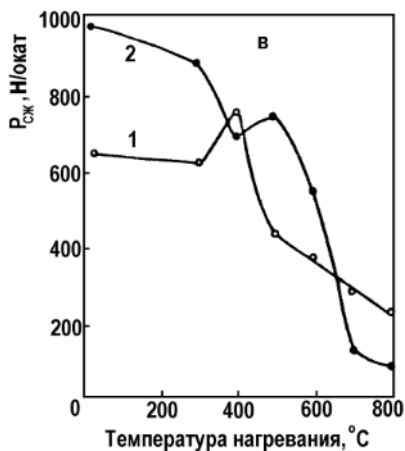
а) связи гидросиликатного типа:

1 — магнетитовый концентрат (91 %) + ПЦК (9 %); 2 — сульфидный концентрат (87 %) + CaO (13 %); 3 — доменный шлак (100 %) + ПЦК (15 %); 4 — доменный шлак (100 %) + доменный шлак (15 %) + K_2CO_3 (2,5 %);

б) связи известково-

магнезиального типа, шлак 100 %: 1 — 20 % $Ca(OH)_2$ + 5 % хлористого аммония; 2 — 8 % $Ca(OH)_2$ + 5 % соды; 3 — 16 % $Ca(OH)_2$ + 5 % хлористого кальция, 4 — 6 % MgO + 4 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$;

в) комбинированные связи, шламы 100 %: 1 — 20 % $Ca(OH)_2$ + 1,4 % NH_4Cl + 6 % ПЦК; 2 — 6 % MgO + 4 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 6 % ПЦК.



Окатыши из шламов на шлаковом цементе (доменный шлак плюс поташ), имеющие невысокую прочность, тоже сохраняют характерные особенности образцов на связках портландцементного типа, но разупрочнение в них, вследствие более слабой структуры, начинается при относительно низких температурах (рис. 9.10, а, кр. 4).

Следует отметить, что подобные изученным изменения прочности окатышей из железорудных концентратов на портландцементной связке установлены в исследованиях института Механобрчермет, также в более поздних зарубежных работах (Поведение..., 1971; Иено..., 1978; Иено... 1980).

Столь высокая термостойкость безобжиговых образцов на гидратационно-твердеющих вяжущих гидросиликатного типа определяется, в основном, структурой и прочностными характеристиками новообразований, подробно рассмотренными в ряде работ (Бабушкин..., 1962; Химия...; Гидросиликаты...; Thermische... и др.). Здесь лишь отметим, что, обладая цеолитным характером связи воды, большинство силикатов кальция (C_2SH_2 , C_3SH_2 , тоберморит, афвиллит, ксонотлит, гиллебрандит и т.п.) теряют ее при нагревании до температур обычно не более 500-700 °С, сохраняя при этом свою структуру, и разупрочнение их незначительно.

Таким образом, наличие значительной части воды в новообразованиях в цеолитной и адсорбированной формах, раннее развитие процессов усадки и спекания обеспечивают высокую термостойкость безобжиговых окатышей на связках гидросиликатного типа.

9.6.2. Воздушно-твердеющие вяжущие

Результаты исследований приведены на рис 9.10 (б, в). Как видно, прочность окатышей из шламов при нагревании до 300–400 °С обычно повышалась, а затем при 400–600 °С резко падала. При еще более высоких температурах (600–800 °С) она снижалась до 50 Н и менее (рис. 9.10, б). Первый спад обусловлен разрушением оксисоединений кальция или магния, образующихся при взаимодействии $Ca(OH)_2$ или $Mg(OH)_2$ с добавками солей. Второй спад вызван началом интенсивного восстановления углеродом гематита в шламе. В частности, при нагревании до 600 °С и более наблюдается почернение ядра окатышей (появление магнетита) и выделение дыма из них.

Окатыши на известково-магнезиальных вяжущих с добавлением ПЦК отличаются более высокой остаточной прочностью при нагревании до 500 °С и более, что объясняется влиянием гидратированной портландцементной связки (рис. 9.10, в).

Таким образом, прочность при нагревании на воздухе окатышей на известково-магнезиальных вяжущих невысока, что ограничивает их применение металлургическими агрегатами, где требования к этому показателю невелики (сталеплавильное производство и т.п.). Здесь их использование может оказаться весьма эффективным, так как указанные связки, особенно с добавками хлоридов, являются хорошими десульфураторами. В частности, хлористый аммоний как десульфуратор наиболее эффективен при 600 °С (содержание серы в окатышах снижается с 0,17–0,20 до 0,005–0,05 %), а хлористый кальций — при 500 °С (понижение содержания серы с 0,14–0,16 до 0,005–0,025 %). Степень десульфурации при оптимальных температурах составляет не менее 70–80 %. Ее снижение при 600–700 °С можно объяснить тем, что несколько ранее разлагается $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образующаяся при этом CaO в основном находится в несвязанном виде, высокодисперсна и энергично взаимодействует с серосодержащими газообразными соединениями, давая сульфат кальция. Возможность вторичного сульфатообразования при этих температурах известна, в частности обсуждена в работе (О низкотемпературном...) и разд. 12.5. При более высоких температурах по мере связывания CaO оно сокращается и степень десульфурации вновь возрастает.

9.7. Деструкция при восстановительно-тепловой обработке

Известно, что основным потребителем железорудных окатышей в настоящее время является доменное производство. Интенсификация его, значительное увеличение объема печей, существенные истирающие нагрузки в них предъявляют высокие требования к так называемым физико-химическим свойствам окатышей при восстановительно-тепловой обработке. Для их оценки в нашей работе обычно применялись стандартные лабораторные методы испытаний, что позволило сопоставить полученные результаты с данными исследований обжиговых окатышей. Виды испытаний подробно рассмотрены в обзоре (Методы..., 1978). Здесь же приводятся результаты исследований качества окатышей непосредственно в доменных печах.

9.7.1. Лабораторные испытания

9.7.1.1. Прочность при восстановлении и восстановимость

Сущность испытаний заключается в приложении определенных разрушающих (ударных, истирающих) нагрузок к материалам, нагреваемым и восстанавливаемым в реакционной камере, с определением степени восстановления и разрушения материала. Наиболее распространены методы определения прочности при восстановлении во вращающемся внутри нагревательной печи барабане. Эта методика положена в основу испытаний по ГОСТ 19575-74. Некоторые результаты их рассмотрены ниже.

Исследования с окатышами ускоренного твердения, состоящими из качканарского концентрата и ПЦК Сухоложского цементного завода, показали, что истирание, как и физико-механические свойства в холодном состоянии, зависят от прочности окатышей на сжатие и их крупности (рис. 9.11). Обычно оно составляло 2–6 %, но превышало 10 %, когда прочность снижалась ниже определенной (критической) величины. Для окатышей диам. 16–18 мм эта прочность составила 1150 Н (рис. 9.11, а, кр. 3). Для окатышей диам. 15 мм она была менее 1000 Н. Истираемость окатышей повышалась с увеличением их размера более 20 мм (рис. 9.11, б, кр. 3).

Восстановимость окатышей при увеличении их крупности понизилась (рис. 9.11, б, кр.1).

Между прочностью магнетитовых окатышей до и после восстановления обнаружена зависимость, близкая к линейной (рис. 9.11, кр.2). Восстановленные образцы сохраняли около 40 % исходной прочности, не имели трещин или других признаков разрушения.

Аналогичные результаты получены при испытаниях окатышей из обжиг-магнитных концентратов (Доменная...) В частности, окатыши из концентратов ограниченного обогащения и грубого помола (содержание кл. -74 мкм 80–85 %) имели показатель истирания, который обычно не превышал 3–6 %, а показатель прочности составлял 85–90 %. Высокая прочность при восстановлении получена в пробах окатышей с прочностью на сжатие всего 1030–1320 Н. Прочность на сжатие после восстановления была также достаточно высокой (250–470 Н). Степень восстановления окатышей достигла 35,8–40,6 % от исходного концентрата.

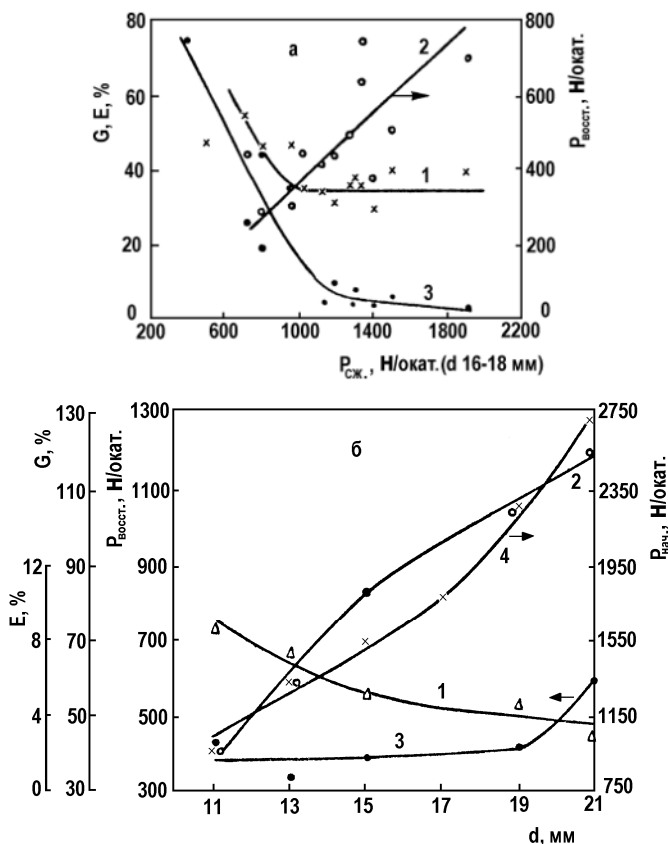


Рис. 9.11. Зависимость физико-химических свойств окатышей от прочности $P_{сж.}$ (а) и размера d окатышей (б). Метод Линдера
 1 — восстановимость G ; 2 — прочность после восстановления $P_{восст.}$;
 3 — выход E кл. 3-0 (1-0) мм; 4 — прочность до восстановления $P_{нач.}$

Еще более высокие результаты получены при испытаниях окатышей, изготовленных из концентратов с обычной степенью измельчения (содержание кл. -74 мкм 93–95 %). Независимо от прочности на сжатие (1190–1900 Н/окатыш) показатель истираемости был менее 1,5 %, показатель прочности составил 87–90 %, а степень восстановления окатышей достигла 45–55 %. После восстановления они имели прочность на сжатие 670–920 Н.

При испытаниях окатышей различной крупности, изготовленных из грубого концентрата (77,5 % кл. -74 мкм), установлено, что показатель истираемости увеличивается с ростом их диаметра. При раз-

мере окатышей 10–16 мм он составил 4–9 %, а затем возрос до 26 % при крупности 18–20 мм (табл. 9.3).

При испытании окатышей из концентратов глубокого обогащения (86–90 % кл. -74 мкм) выяснилось, что их в зависимости от сопротивления истиранию можно разделить на три группы. К первой (истираемость более 15 %) относятся крупные окатыши (более 50 % фракции +16 мм) с низкой прочностью на сжатие (600 Н и менее). Ко второй (истираемость 7–13 %) относятся окатыши с удовлетворительной механической прочностью (прочность на сжатие обычно 800–1250 Н) и с повышенным содержанием крупных фракций (кл. +16 мм до 100%). Низкая истираемость (2–7 %) присуща пробам третьей группы, представленным более мелкими окатышами (фракции +16 мм менее 20 %, фракции -10 мм около 20 %) с обычной прочностью (1100–1300 Н).

Прочность окатышей на сжатие после восстановления остается достаточно высокой (в среднем 450 Н) и в основном определяется исходной прочностью. На таком же уровне находится и восстановимость окатышей (35–45 % от исходного концентрата).

Таблица 9.3

Результаты испытаний по ГОСТ 19575-74 окатышей различной крупности из обжиг-магнитных концентратов ограниченного обогащения

Диаметр окатышей, мм	Прочность окатышей на сжатие, Н/окатыш		Прочность при восстановлении, %		Степень восстановления, %
	до восстановления	после восстановления	кл. +5 мм	кл. 0,5-0 мм	
10–12	950	340	89,1	4,2	31,6
12–14	1320	500	83,3	9,3	34,9
14–16	1640	580	86,0	6,8	33,9
16–18	1770	560	74,9	17,1	37,7
18–20	1930	570	65,4	26,3	39,2

ИЧМ (г. Днепропетровск) исследовал изменение прочностных свойств окатышей из обжиг-магнитных концентратов глубокого обогащения (портландцементная связка) при испытаниях предварительно восстановленных проб. Для сравнения были исследованы также обжиговые окатыши ССГОКа. Окатыши восстанавливали до вюстита. Последнее обусловлено тем, что в шахте доменной печи железорудные материалы сравнительно долго находятся в газотемпературных услови-

ях, равновесных для вюстита. Прочность окатышей изменилась следующим образом:

Прочность на сжатие, Н	Б/о окатыши (фр. 11–15 мм)	Б/о окатыши (фр. 16–20 мм)	Обжиговые окатыши
Исходная	1030	1290	2860
после восстановления	500	1500	330

Обжиговые окатыши при восстановлении до вюстита покрылись многочисленными трещинами, прочность их снизилась до 100–400 Н, а отдельные из них разрушились полностью. Безобжиговые образцы не разрушились и трещин не имели, их прочность, несмотря на меньшую исходную величину, оказалась более высокой, чем обжиговых, а у фракции 16–20 мм даже превысила исходную, что объясняется наличием сильно выраженного процесса усадки и спекания необожженного материала.

Следует отметить, что столь же высокая прочность при восстановлении окатышей из железорудных концентратов Центрального ГОКа на портландцементной связке определена в исследованиях института Механобрчермет (Поведение..., 1971).

По ГОСТ 19575-74 испытаны и другие типы окатышей.

Поведение автоклавированных железорудных окатышей на известковой связке оказалось аналогичным. По данным ЛисГОКа, их истирание составляло обычно 1–5 %, а восстановимость — 30–40 %.

В наших исследованиях окатыши из шламов прокатной окалины Синарского трубного завода с 5,0 % ПЦК истирались при восстановлении не более, чем на 5,0 %. При испытаниях окатышей (исходная прочность 620 Н) из доменных шламов ЧМЗ с 13,7 % ПЦК показатель прочности достиг 95,1 %, а показатель истираемости — 4,9 % при степени восстановления 82,4 %. В последнем случае положительную роль сыграли высокая дисперсность шлама и наличие в нем значительного количества углерода. Прочность окатышей после восстановления составляла 160 Н.

Окатыши из колошниковой пыли на магнезиально-портландцементной связке, содержащей 5 % ПЦК и 6 % окиси магния (прочность на сжатие 1260 Н), имели показатель истирания 0,9 % и восстановимость 62,2 % при прочности на сжатие после восстановления 220 Н (А. с. 615145, СССР).

При использовании в качестве вяжущего для шламов смеси портланд- и магнезиального цемента (состав, %: 6ПЦК + 6MgO + 4MgCl₂·6H₂O) показатель истираемости окатышей был равен 49 % при степени восстановления 98,8 % (Лотош..., 1979, №6).

Полное разрушение окатышей из шламов наблюдали при применении магнезиального цемента, связок на основе извести с добавками хлористого кальция, соды, нитрата кальция.

Несколько типов окатышей ускоренного твердения (магнетитовых, хромитовых, из медного сульфидного концентрата с прочностью соответственно 1000–1500, 1000 и 500 Н испытано по методу Коротича (Коротич...) в химико-металлургическом институте АН КазССР. Во всех случаях выход фракции +5 мм превысил 95 %, а фракция -0,5 мм составила 2,0–4,5 % (Лотош..., 1975, №20).

Резюмируя изложенное, можно заключить, что прочность при восстановлении безобжиговых окатышей на основе вяжущих гидравлического твердения выше, чем обожженных. Помимо рассмотренных данных, это подтверждают и другие источники.

Так, при испытаниях по ГОСТ 19575-74 обожженных окатышей из качканарских магнетитовых концентратов (прочность на сжатие 1500–1900 Н) показатель истираемости составлял 66,6–68,8 % при степени восстановления 46,2–49,0 % (Улучшение...)

Обожженные окатыши (прочность 1800–2250 Н) из лисаковских обжиг-магнитных концентратов при испытаниях по методу Коротича разрушились на 15,9 % (Рахимов...) Их прочность после восстановления при 600 °С составила всего 290 Н, а у окатышей из качканарского концентрата была еще ниже (30 Н) (Поведение..., 1977).

Сравнительные испытания автоклавированных окатышей ЛисГОКа (технология Уралмеханобра) и обожженных окатышей ССГОКа и ЛебГОКа дали следующие результаты (Исследование..., 1986):

Параметр	ЛисГОК	ССГОК	ЛебГОК
$R_{сж}$, исходная, Н	1400	2265	2010
$R_{сж}$, после восстановления, Н	490	425	—
Прочность на удар, %	93,0	38,0	33,0
Истираемость при восстановлении, %	2,1	1,8	0,3

Промышленные окатыши ЦГОКа (прочность 2200–4600 Н) при испытаниях по методу Линдера образовывали 10,4–20,0 % кл. -1 мм при степени восстановления 77–81 % (от гематита). Безобжиговые окатыши из этих же концентратов на портландцементной связке (прочность 1100 Н) после испытаний имели 3,2 % кл. -1 мм при степени восстановления 58 % (от магнетита) (Поведение..., 1977).

ИЧМ (г. Днепропетровск), выполнив в 1980–1981 гг. с участием Уралмеханобра сравнительную металлургическую оценку различных видов окускованного сырья (окатыши автоклавированные, ускоренного твердения, обжиговые окисленные и вюститно-магнетитовые, агломерат

и др.) из обжиг-магнитных концентратов глубокого обогащения, также пришел к выводу, что, наряду с воститными брикетами, наименьшую степень разрушения имеют безобжиговые окатыши. Значительно больше разрушились неокисленные обжиговые окатыши и агломерат (прочность 17,6—19,0 %, истирание 3,4—24,0 %) (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Сравнительная металлургическая оценка различных типов окускованных продуктов из обжиг-магнитных концентратов
(данные ИЧМ, Уралмеханобра)

Показатели	Агломерат	Окатыши		
		обожженные	автоклавиру.	уск. твердения
Прочность на сжатие, Н	—	1600	1150	1000
Механическая прочность (ГОСТ 15137-77), %:				
на удар (+5 мм)	75,7	91,1	91,6	90,0
на истирание (-0,5 мм)	3,6	7,3	6,6	8,8
Прочность при восстановлении (ГОСТ 19575-74), %:				
на удар (+10 мм)	36,0	68,3	93,8	87—90
разрушаемость (5-0,5 мм)	20,3	1,8	0,0	0,0
истираемость (-0,5 мм)	10,0	4,6	1,3	1,5
Восстановимость (ГОСТ 19575-74), %	28,0	48,6	25,0 ¹	45—55 ¹
Восстановимость (ГОСТ 21707-76), %	25,1—40	72—76	37—38	43
Усадка (ГОСТ 21707-76), %	8,3—10,0	38,3—41,6	26,6	26,6

Примечание. ¹ от исходного неокисленного концентрата

Столь существенная разница в степени разрушения окатышей на гидравлических связках и обжиговых объясняется принципиальными отличиями в механизмах их разупрочнения. Основная причина разупрочнения обжиговых окатышей заключается в фазовом переходе гематит—магнетит, сопровождаемом глубокой структурной перестройкой (гексагональной решетки гематита в гранецентрированную кубическую решетку магнетита) (Sironi...; Bleifuss). В безобжиговых окатышах указанный переход имеется лишь при окусковании гематитовых концентратов. Однако и в этом случае, судя по данным (Гесслер;

Thaning, 1967 и др.), гематитовые окатыши не уступают магнетитовым, поскольку в безобжиговых окатышах разупрочнение определяется не столько составом рудной части, сколько типом связи.

Вместе с тем общие закономерности изменения прочности при восстановлении обжиговых и безобжиговых окатышей аналогичны. Как показывает анализ работ (О пределе...; Юсфин...), имеется определенная критическая прочность, ниже которой степень разрушения обжиговых окатышей существенно увеличивается. Так, в первой работе обнаружено увеличение выхода мелочи при испытаниях на установке Линдера образцов с прочностью менее 1400 Н, а во второй зафиксировано резкое снижение прочности окатышей после восстановления при их исходной прочности на сжатие менее 1600 Н.

По данным японских исследований, в железорудных образцах на портландцементной связке при нагревании до 520 °С прочность возрастает, в интервале 520—900 °С снижается, после 900 °С преобладают процессы спекания и прочность стабилизируется (Июшикоси..., 1982, с. 29 и с. 30). Идентичность поведения окатышей объясняется тем, что гидросиликатная связка в обеих средах претерпевает только превращения, обусловленные удалением воды, так как ГСК не восстанавливаются.

Восстановимость безобжиговых окатышей в изотермических условиях (при 850 и 1000 °С в атмосфере водорода) определяли в ИЧМ. Исследовали пробу окатышей из обжиг-магнитных концентратов на портландцементной связке, полученных на ОПУ ЛисГОКа. Некоторые результаты исследований представлены на рис. 9.12. При обработке данных не учитывали потерю массы образцов за счет удаления гидратной влаги. Степень восстановления найдена достаточно высокой. При 850 °С через 40 мин она составила 79—85 %, а при 1000 °С окатыши восстанавливались практически полностью (на 98 %) за 20 мин. Процесс восстановления носил зональный характер.

Скорости восстановления окатышей при 850 °С для фракций 11—15 и 16—20 мм были близкими. При 1000 °С крупная фракция восстанавливалась быстрее. Первое можно объяснить восстановлением преимущественно в кинетическом режиме, второе — переходом его в диффузионную область, в которой лимитирующей является диффузия восстановителя по порам к фронту реакций. Такое объяснение согласуется с повышенной пористостью крупных окатышей (у фракции 10—15 мм она составляла 18,5 %, а у фракции 16—20 мм — 23,8 %).

Помимо изучения восстановимости проб в неподвижном и перемещающемся слое при сравнительно низких (до 1000 °С) температурах, в ИЧМ исследовали восстановимость слоя окатышей под нагрузкой при более высоких температурах (по методике, аналогичной ГОСТ 21707-76). Данные по пробе окатышей из обжиг-магнитных

концентратов на портландцементной связке представлены ниже (температура испытаний 1050 °С).

Показатель	Б/о окатыши (фр. 11–15 мм)	Б/о окатыши (фр. 16–20 мм)	Обжиговые окатыши ССГОКа
Степень восстановления, %	85,5	77,0	80,3
Степень металлизации, %	82,5	71,3	65,1

Как видно, безобжиговые образцы имели высокую степень восстановления (77–85 %), которая, при равном размере образцов, превышала восстановимость обожженных окатышей ССГОКа. Еще более значительна разница в степени металлизации, которая для фракции 11–15 мм безобжиговых и обжиговых окатышей составила соответственно 82,5 и 65,1 %. Восстановимость более крупной (16–20 мм) фракции безобжиговых окатышей оказалась ниже (71,3 %), чем мелкой. Очевидно, что лимитирующей стадией восстановления в этом случае является диффузия через твердую фазу.

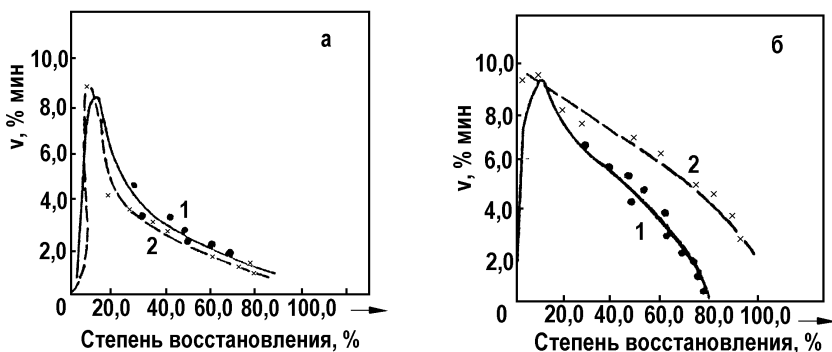


Рис. 9.12. Изменение скорости восстановления V окатышей в водороде

а — температура 850 °С; б — то же, 1000 °С; 1 — фракция 10–15 мм; 2 — то же, 16–20 мм

Полученный результат согласуется с данными измерения порозности слоя и пористости окатышей. Установлено, что высота слоя окатышей фракции 11–15 мм уменьшалась на величину исходной порозности при достижении температуры 1010 °С, а у фракции 16–20 мм это зафиксировано при 960 °С. Дальнейшая усадка слоя соответ-

венно до 58 и 75 % при температуре 1050 °С происходила уже за счет снижения пористости окатышей.

Таким образом, представленные здесь результаты, а также данные других авторов (Улучшение...; Иено..., 1980; Takahashi...) свидетельствуют о том, что восстановимость безобжиговых окатышей (при равной исходной степени окисленности и одинаковой прочности при восстановлении) не ниже, чем обжиговых, несмотря на меньшую пористость. Это объясняется отсутствием ошлакованных и остеклованных окислов железа (Гесслер), развитой удельной поверхностью исходного концентрата и самих безобжиговых окатышей.

9.7.1.2. Изменение объема, размягчаемость и газопроницаемость

Один из важных деформационных процессов в окучкованных продуктах связан с изменением объема при нагревании, вызванным температурным расширением материалов, с наложением на него восстановительных процессов. Принято считать, что одной из основных причин преждевременного разрушения окатышей при восстановлении являются объемные изменения, вызванные кристаллохимическими превращениями оксидов железа, в частности, образованием металлических «усов» на стадии юстит — магнетит (Фива...; Fredriksson...; Moon...) Обусловленное этим возрастание объема окатышей дополнительно затрудняет нормальное течение плавки. Однако степень разбухания до 20 % не вызывает осложнений в работе доменной печи (Методы..., 1978; Требования..., 1977, с. 50-56).

Нами выполнены dilatометрические исследования разбухания окатышей из обжиг-магнитного концентрата с различными добавками на дериватографе ОД-102 в контролируемой атмосфере. Обычно она была представлена 100 % CO + CO₂ или гелием. Как видно (рис. 9.13), окатыши, с добавками и без них, в восстановительной с содержанием 30–60 % CO и в нейтральной атмосферах ведут себя достаточно одинаково. При нагревании до 750–900 °С наблюдалось монотонное увеличение размеров окатышей на 0,5–1,0 %, а затем их уменьшение (обычно на 0,25–1,0 % против исходных). Исключение составили образцы из Лисаковского концентрата глубокого обогащения при нагревании в атмосфере гелия (нет уменьшения размеров) и окатыши с добавкой сырого сидерита (уменьшение линейных размеров до 2,0 %). Окатыши полностью сохраняли свою первоначальную форму.

Столь же низкая степень разбухания определена в безобжиговых магнетитовых окатышах на портландцементной связке (Lu; Kovačic...), в автоклавируемых на основе извести окатышах из гематитовых концентратов (Металлургические..., 1971; Якубцинер...,

1974), а также в наших совместных с институтом «УралНИИчермет» исследованиях окатышей из обжиг-магнитных концентратов на портландцементной связке (Доменная...)

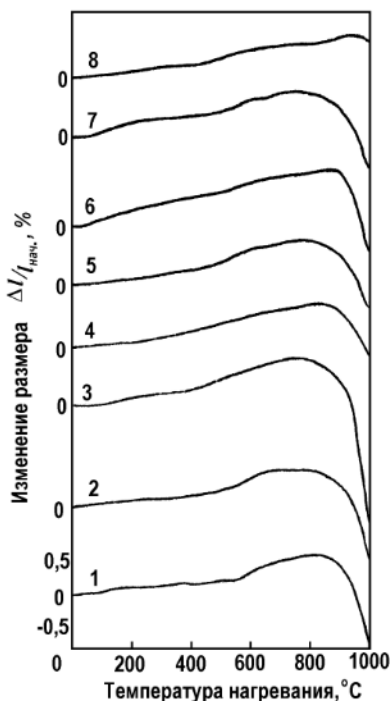


Рис. 9.13. Дилатометрические исследования окатышей ускоренного твердения из обжиг-магнитного концентрата

1 — без добавок, $P_{сж} = 1159 \text{ Н}$; 2 — то же; 3 — 8 % сырого сидерита; 4 — 8 % известняка; 5 — 2 % фосфорной руды; 6 — без добавок, $P_{сж} = 1520 \text{ Н}$; 7 — 1,5 % угля; 8 — $P_{сж} = 1040 \text{ Н}$; 1–7 — концентрат ограниченного обогащения; 8 — концентрат глубокого обогащения; 1 — 60 % CO ; 2–7 — 30 % CO ; 8 — атмосфера гелия

Таким образом, в обычных условиях восстановления окатыши не проявляют склонности к разбуханию. Небольшое увеличение их линейных размеров можно объяснить термическим расширением, а последующее уменьшение — процессами усадки и спекания в необоженных материалах.

Следует отметить, что при определенных условиях можно наблюдать значительное разбухание безобжиговых окатышей. Так, обнаружено катастрофическое (более 20 %) разбухание магнетитовых окатышей на портландцементной связке при отношении $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 4,8$ ($\text{CO} + \text{CO}_2 = 100 \%$). Однако с понижением восстановительного потенциала газовой фазы степень разбухания уменьшалась и при $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$, равном трем, не превышала 10 % (Fredriksson ...). Поскольку обычное соотношение $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ в верхней части шахты доменной печи ниже двух, то в условиях доменной плавки катастрофическое разбухание безобжиговых окатышей не имеет места. Более того, новейшие исследования показали, что разбухание, которое начинается только при высокой степени восстановления безобжиговых образцов на портландцементной связке (появление свежевосстановленного железа), вяжущим не вызывается. Более вероятная причина разбу-

хания — равнонаправленное движение частиц железа в образовавшемся расплаве. При этом увеличение содержания цемента снижает разбухание (Singh..., 2004).

Наряду с разбуханием важное значение при оценке пригодности материалов для плавки играет размягчаемость. Полагают, что для доменной плавки наиболее пригоден железорудный материал, имеющий высокую температуру и узкий температурный интервал размягчения. Если материал размягчается при низкой температуре и имеет широкий интервал размягчения, то газопроницаемость шихты ухудшается (Методы..., 1978).

Известные в настоящее время данные по температурам размягчения агломерата, обжиговых и безобжиговых окатышей трудно сопоставимы из-за различий в методиках измерения и составах шихт. Некоторое представление об этих характеристиках дают результаты исследований окускованного сырья из руд Лисаковского месторождения (табл. 9.5). На основании этих данных можно предварительно заключить, что безобжиговые окатыши имеют температуры и температурный интервал размягчения, характерные для обжиговых материалов.

Таблица 9.5

Температуры начала и конца размягчения различных видов окускованного сырья из рудных материалов Лисаковского месторождения

Вид материала	Нач. раз- мягч., °С	Кон. раз- мягч., °С	Источник
Агломерат из ГМК	960	—	Боранбаева...
Обжиговые окатыши из ОМК	1025	1150—1170	Рахимов...
Безобжиговые из ОМК на ПЦК-связке	1140	—	УралНИИ- чермет
Автоклавированные окатыши из прокаленного ГМК, на извести (окислительная атмосфера)	1045	—	Металлурги- ческие..., 1971
То же, восстановительная атмосфера	1081	—	То же
Окатыши из ОМК (80 %) + ВЖЦ (20 %)	1000—1020	1100—1170	Якубцинер..., 1977

Одной из важных характеристик является газопроницаемость слоя окускованного продукта. Принятая методика ее определения заключается в восстановлении под нагрузкой пробы окатышей, руды или агломерата и измерении перепада давления восстановительного газа в слое и усадки (изменения высоты слоя испытываемых материалов). Пола-

гают, что при степени восстановления 80 % перепад давления газа в слое качественных окатышей не должен превышать 20 мм вод. ст. (196 Па) (Товаровский...; К вопросу..., 1997).

Исследования по определению газопроницаемости слоя безобжиговых окатышей пока недостаточны и в нашей стране выполнены, в основном, ИЧМ и Механобрчерметом (Металлургические..., 1983; Поведение..., 1971). Первые исследования (с нашим участием) были проведены с двумя партиями окатышей ускоренного твердения из качканарских магнетитовых концентратов на портландцементной связке (Лотош..., 1975, №20). В окатыши одной из партий дополнительно ввели 0,2 % хлористого кальция. Для сравнения исследовали обжиговые окатыши Северного и Соколовско-Сарбайского ГОКов. Результаты представлены в табл. 9.6. Из них следует, что безобжиговые окатыши имеют относительно низкую (810–830 °С) температуру начала усадки (усадка на 10 %). Это можно объяснить ранним спеканием образцов. Существенного перепада давления газа в слое безобжиговых окатышей не обнаружено, тогда как в слое обожженных он достигал заметных величин. Восстановимость под нагрузкой окатышей всех типов оказалась примерно одинаковой, хотя безобжиговые были более крупными и менее пористыми.

Аналогичные результаты получены институтом «Механобрчермет» при исследованиях на установке Гакушина промышленных обжиговых окатышей ЦГОКа и безобжиговых окатышей из этих же концентратов с портландцементной связкой (Поведение..., 1971). Нагрузка на слой материала составляла 0,25 кПа. Оценку качества окатышей производили по температуре t_5 , при которой наблюдалась 5 %-я усадка слоя, а также по усадке Δh и перепаду давления ΔP в конце испытаний (при 1000 °С) и при температуре 950 °С (ΔP_{950}).

Тип окатышей	t_5	Δh , %	ΔP_{950} , Па	ΔP , Па	Восстановимость, %
Обожженные	760–800	61–65	520–2040	24400–25400	76–79 (от гематита)
Безобжиговые	690	53	60	4200	58 (от магнетита)

Существенно отличные от приведенных результаты получены ИЧМ при исследовании безобжиговых окатышей из обжиг-магнитных концентратов ЛисГОКа. Изучение при 1050 °С восстановимости под нагрузкой выявило следующие значения усадки слоя Δh и перепада давления ΔP в слое.

Показатель	Б/о окатыши (фр. 11–15 мм)	Б/о окатыши (фр. 16–20 мм)	Обжиговые окатыши ССГОКа
Δh , %	58	75	28
ΔP , Па	490	1080	45

Таблица 9.6

Результаты сравнительного исследования металлургических свойств окатышей ускоренного твердения из качканарского магнетитового концентрата и обожженных

Окатыши	Свойства исходных окатышей					Параметры восстановления под на- грузкой (1000 °С)			Температура начала усадки (на 10 %)
	прочность, Н/окатыш.	плот- ность, кг/дм ³	порис- тость, %	насыпная масса, кг/дм ³	порозность слоя, %	усадка слоя, %	потери напора, Па	степень восстанов- ления, %	
Безобжиговые I (диам. 16–20 мм)	940	$\frac{3,3^{x)}}{4,2}$	$\frac{23,1^{xx)}}{20,2}$	1,85	44	29	16	94,5	810
Безобжиговые II (диам. 16–20 мм)	870	$\frac{3,3}{4,2}$	$\frac{21,1}{19,7}$	1,88	43	27	19	90,0	830
ССГОКа (диам. 15 мм)	1550	$\frac{3,5}{4,7}$	$\frac{26,8}{22,9}$	1,91	46	26	140	81,2	870
СевГОКа (диам. 15 мм)	2360	$\frac{3,2}{4,6}$	$\frac{30,4}{26,4}$	1,86	40	36	260	92,9	905

x) в числителе — кажущаяся плотность, в знаменателе — истинная.

xx) в числителе — общая пористость, в знаменателе — открытая.

Высокий перепад давления в слое безобжиговых окатышей и низкий — в обожженных в данном случае можно объяснить двумя причинами. Первая состоит в повышенной степени металлизации и связанной с ней усадки слоя восстановленных безобжиговых окатышей. Эта точка зрения подтверждается в работе (Иено..., 1980), в которой отмечено, что безобжиговые окатыши восстанавливаются значительно быстрее, чем обожженные из той же руды, а деформация образцов тем сильнее, чем выше степень их восстановления. Вторая причина обусловлена различиями в рудной части исследованных безобжиговых и обжиговых окатышей. В частности, обжиг-магнитный концентрат (разд. 8.5) имеет повышенную удельную поверхность в сравнении с магнетитовым, что и обеспечивает более интенсивное спекание и усадку первого. Аномально высокие степень усадки и перепад давления в слое найдены также в исследованиях Механобрчермета на установке Гакушина автоклавируемых окатышей из лисаковских обожженных концентратов на известковой связке (Поведение..., 1971). Усадка образцов на 5 % была зафиксирована при 650 °С, полная усадка Δh составила 82 %, а ΔP_{950} и ΔP достигли соответственно 1000 и 30600 Па при степени восстановления 44,8 %. Эти результаты намного хуже, чем обжиговых и безобжиговых окатышей ЦГОКа на этой же установке, но близки, хотя также хуже, к результатам исследования окатышей из обжиг-магнитного концентрата на портландцементной связке.

Сравнительная металлургическая оценка (табл. 9.4) различных видов окучкованного сырья из обжиг-магнитного концентрата показала, что в целом безобжиговые окатыши имеют меньшую, чем обычные обжиговые, но несколько большую, чем агломерат, степень усадки и низкий перепад давления в слое. Наиболее высокой (58,3 %) усадка оказалась в вюститных брикетах, имевших наивысшую степень восстановления (металлизация 58,3 %). Результаты этих исследований находятся в очевидном согласии с данными работы (Иено..., 1980).

Следует отметить, что, при необходимости, снизить усадку безобжиговых образцов можно тугоплавкими добавками, например, магниевыми (Размягчение...), которые, в соответствии с данными разд. 8.11.2, одновременно повышают прочность окатышей.

9.7.2. Исследования на доменных печах

Рассмотренные выше методы оценки металлургических свойств окатышей при восстановительно-тепловой обработке являются лабораторными. В большей степени к условиям доменной плавки приближа-

ется метод вертикального зондирования, успешно опробованный рядом исследователей.

Днепропетровский индустриальный институт на двух доменных печах объемом 1386 и 1719 м³ завода им. Дзержинского исследовал пробы агломератов, обжиговых окатышей КЦГОКа, ССГОКа, а также безобжиговые окатыши из магнетитовых концентратов на портландцементной связке. Пробы опускали на три горизонта (на расстоянии 5–6, 10 и 15 м от верхней кромки колошника (Поведение..., 1973). Аналогичные исследования выполнены институтом металлургии УНЦ на Алапаевском металлургическом заводе в доменной печи № 4 (Изучение..., 1975, №1), а также УралНИИчерметом и Уралмеханобром на доменной печи №3 объемом 706 м³ Косогорского металлургического завода (Доменная...). Окатыши на портландцементной связке были упрочнены пропаркой. Некоторые сопоставимые результаты исследований представлены в табл. 9.7. Как видно, безобжиговые окатыши в доменной печи восстанавливались без разрушения и сохраняли прочность в 200–750 Н. Прочность обожженных окатышей после восстановления была значительно ниже, составляя для уцелевших образцов 100–400 Н. Часть обжиговых окатышей (до 50 %) разрушилась.

Вертикальным зондированием установлена также высокая восстановимость безобжиговых железо-коксовых окатышей при 900–950 °С в верхней части доменной печи (Kamiyama).

Таким образом, исследования по зондированию подтверждают важное преимущество безобжиговых окатышей — низкую степень разрушения при восстановлении.

В последнее время высокие металлургические свойства безобжиговых окатышей получили прямое подтверждение. В ряде работ приведены результаты исследования охлажденного и замороженного в атмосфере азота содержимого доменной печи №1 завода в г. Нагоя (Япония). Последний имеет в своем составе установку безобжигового упрочнения при нормальных температурах производительностью 550 тыс. т окатышей на портландцементной связке в год. В частности, установлена значительная (до 50 % фракции 5-0 мм) измельчаемость агломерата в средней части шахты, растрескивание офлюсованных окатышей. Разрушение безобжиговых окатышей было невелико, а их восстановимость определена более высокой, чем обжиговых (Сообщение...; Носима; Харуна).

Таблица 9.7

Результаты зондирования окатышей в доменной печи

Наименование проб	Содержание в исходных окатышах, %		$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Состав газовой фазы, %, при				$P_{\text{сж}}, \text{H}$		Разрушение, %	Восстановимость, %
	$\text{Fe}_{\text{общ.}}$	FeO			CO_2	CO	H_2	H_2O	до восстановления	после восстановления		
1. Окатыши КЦГОКа	59,7	7,9	0,8	820–930	8–10	30–31	5–8	2–3	2920	100–400	–	–
2. Окатыши ССГОКа	62,6	3,6	1,24	820–930	8–10	30–31	5–8	2–3	2050	100–400	–	–
3. Окатыши из качканарского концентрата на порландцементной связке	58,5	22,1	0,9	820–930	8–10	30–31	5–8	2–3	1450	450–650	–	–
4. Окатыши КачГОКа	58,0	1,3	1,5	805–825	14–15	27–29	4–13	–	1410–1620	120–140	41,7	15,5
5. То же, на порландцементной связке	57,2	23,8	1,2	805–825	14–15	27–29	4–13	–	910–1220	210–230	0,0	8,0 ^{х)}
6. Обжиговые окатыши из обжиг-магнитного концентрата, опытно-промышленные	53,7	1,4	1,68	700	12–20	21–27	4–7	–	1730	130	–	6,7 ^{х)}
7. То же, на порландцементной связке	55,0	21,1	0,47	700	12–20	21–27	4–7	–	900–940	520–770	–	11,3–13,3 ^{х)}

х) условно от гематита

Источники: 1–3 – Поведение..., 1973; 4–5 – Изучение..., 1975, №1; 6–7 – Доменная...

9.8. Резюме

Комплексом современных методов исследования установлено, что безобжиговые окатыши являются перспективным сырьем для металлургического передела. Требования к ним определяются составом шихты, характером последующего использования и должны носить индивидуальный характер. Вместе с тем исследование выявило близость характеристик безобжиговых образцов, упрочненных различными методами (нормальное, ускоренное твердение, автоклавная обработка) и их в ряде случаев значительные преимущества в сравнении с обжиговыми окатышами и агломератом.

Выведены общие зависимости механической прочности окатышей (истираемости, прочности на удар) от ряда факторов: степени измельчения концентрата, размера окатышей, их плотности, содержания крупной фракции. Введены понятия о критических значениях этих параметров и прочности на сжатие. Показано, что следствия, вытекающие из общих зависимостей, и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии. Так, установлено, что при прочности на сжатие ниже критической и размере окатышей более критического механическая прочность их резко снижается.

Исследование реологических свойств выявило большие, чем у обожженных, относительные упругие деформации безобжиговых образцов, имеющих в несколько раз меньший модуль Юнга. Различие объясняется тем, что гидравлически твердеющее вяжущее представлено в основном телеобразными субмикрористаллическими новообразованиями слоистого строения, обладающими большой степенью деформируемости.

Высокие деформационные характеристики безобжиговых структур обуславливают тот факт, что при равной прочности на сжатие по механической прочности они превосходят обжиговые. Показана прямолинейная зависимость критической прочности безобжиговых конгломератов от их плотности (насыпной массы). При изменении последней от 1,9 до 1,0 т/м³ она снижается с 1150–1200 до 300 Н/окатыш (диаметр 15 мм). Для обожженных образцов с плотностью порядка 1,9 т/м³ критическая прочность на сжатие составляет 1800 Н/окатыш и более.

Повышенная степень деформируемости гидратированного вяжущего предопределяет и его устойчивость к циклам замораживание–размораживание (морозостойкость). Окускованный продукт на гидравлически твердеющих вяжущих пригоден к хранению на открытых складах неограниченно долгое время без снижения и даже с существенным повышением его механической прочности и прочности на сжатие.

Деструкция под влиянием термических воздействий также определяется типом вяжущего. Наименее ей подвержены образцы с гидравлически твердеющими композициями. При использовании последних железорудные безобжиговые окатыши при прочности на сжатие 1100–1300 Н имеют прочность при восстановлении (не более 5,0 % кл. -0,5 мм и не менее 80 % кл. +5 мм по ГОСТ 19575-74) существенно более высокую, чем обжиговые. Они не разрушаются в шахте доменных печей. Как и в холодном состоянии, при нагревании выявлены критические значения некоторых параметров (прочности на сжатие, диаметра окатышей, крупности концентрата). Повышенная термостойкость безобжиговых композиций на гидравлических вяжущих обусловлена наличием значительной части воды в новообразованиях в цеолитной форме, ранним развитием процессов усадки и спекания компонентов шихты.

Низкую термостойкость имеют образцы с новообразованиями, кристаллохимические решетки которых при нагревании претерпевают фазовые превращения.

Состав рудной части и газовой фазы оказывают подчиненное влияние на термостойкость окатышей.

Восстановимость безобжиговых окатышей при равных исходной степени окисленности и прочности при восстановлении не ниже, чем обжиговых, несмотря на меньшую пористость, что объясняется отсутствием ошлакованных и остеклованных оксидов железа, развитой удельной поверхностью исходного концентрата и самих безобжиговых окатышей.

Безобжиговые окатыши имеют температуру и температурный интервал размягчения, характерные для обжиговых материалов, и не проявляют склонности к разбуханию. При нагревании до 750–900 °С увеличение их размеров, обусловленное термическим расширением, составляет 0,5–1,0 %, а при дальнейшем нагревании наблюдается усадка и спекание образцов (уменьшение размеров на 0,25–1,0 % против исходных). Перепад давления в слое безобжиговых окатышей значительно ниже, чем в обжиговых из аналогичных материалов (при равной степени восстановления).

