

Низкотемпературное упрочнение различных материалов

Упрочнение в воздушно-влажной среде при обычных температурах известно в технологии вяжущих веществ как нормальное твердение. В методах нормального твердения наибольшее распространение получили относительно дешевые гидравлические связки портландцементного типа (портландцемент с добавками, шлакопортландцемент обыкновенный и магнезиальный, глиноземистый портландцемент).

Большинство известных способов безобжигового окускования металлургических шихт при обычных температурах с применением связок гидратационного типа не являются в полном смысле методами нормального твердения, так как в этих способах обычно не предусматривалось мер по поддержанию высокой влажности среды, что вызвано, по-видимому, недостаточным знанием основ теории вяжущих веществ. Поэтому способы безобжигового окускования шихт при обычных температурах точнее называть методами низкотемпературного упрочнения.

Интерес к методам низкотемпературного упрочнения окатышей и брикетов существенно возрос после пуска в Швеции первой промышленной фабрики безобжиговых железорудных окатышей, работающей по так называемому способу Гренгколд.

Однако появлению технологии Гренгколд предшествовал ряд более ранних работ по окускованию при нормальных температурах. Поскольку процесс окомкования был тогда еще недостаточно развит, формирование комков производили методом брикетирования.

10.1. Железорудные брикеты на портландцементной связке

Идея упрочнения брикетов из металлургических шихт при обычных температурах принадлежит русскому горному инженеру Л. Юзбашеву. В 1899 г. он впервые опробовал брикетирование железорудной мелочи с портландцементной связкой. Количество связующего составляло 3,5–6,0 % от веса руды (Юзбашев). Хорошие результаты были получены и при использовании портландцемента в смеси с гидравлическими добавками.

Л. Юзбашев первым отметил, что значительное влияние на качество брикетов оказывает операция смешения рудной мелочи с вяжущим. Л. Юзбашевым она производилась так называемым «дробным процессом». Портландцемент вначале смешивался с незначительным количеством руды. После тщательной гомогенизации полученная смесь снова перемешивалась с рудной мелочью и т.д., пока не получалась шихта необходимого состава. Дробный процесс позволял достигать хорошего выравнивания состава шихты по всем компонентам. После гомогенизации шихту смачивали необходимым количеством воды, слегка растирали и прессовали с получением брикетов удовлетворительного качества. Этот метод подготовки шихты применяется и в некоторых современных способах безобжигового окускования.

Метод Л. Юзбашева давал удовлетворительные результаты только на зернистых кристаллических рудах. Глинистые и охристые их типы перед брикетированием необходимо было обжигать.

Брикеты на портландцементной связке в небольших количествах использовали на металлургических заводах ФРГ (Petersen...) Они обладали высокой термостойкостью в доменной печи.

Однако способ безобжигового упрочнения брикетов не получил широкого распространения, поскольку имел серьезные недостатки. Брикеты при хранении слипались, продолжительность упрочнения составляла несколько дней и даже недель. Быстрое удаление влаги из окускованных продуктов при их упрочнении на воздухе не позволяло в полной мере использовать вяжущие свойства цемента.

Помимо упрочнения на воздухе, во Франции запатентован вариант низкотемпературного упрочнения брикетов в воде. Смесь чугунной стружки с портландцементом, количество которого составляет 2–3 % по объему, прессуется, брикеты погружаются в воду на двое суток. После проникновения воды на заданную толщину и образования прочной поверхностной корки брикеты подсушивают при обычных температурах на воздухе для удаления избыточной влаги и отправляют на плавку (Pat. 1438622, France).

В японском (Pat. 43–29863, Japan) и французском (Pat. 2081160, France) патентах изложены также способы «холодной агломерации» отходов металлургического производства, например пылей конвертерного передела, заключающиеся в том, что к пыли добавляют обезвоживающую присадку (цемент), компоненты шихты при необходимости смешивают, полученную смесь выдерживают, а затем дробят и используют в качестве кусковой руды. Расход цемента по предлагаемым способам составляет около 5 %.

Недостатком вышеперечисленных способов окускования является невысокая прочность комков.

Автором предложен способ повышения качества окускованного сырья. В опытах по брикетированию вяжущее (портландцемент) Сухоложского цементного завода смешивают с водой (водоцементное отношение равно 0,7–0,9), загружают в вибромельницу М-240 и обрабатывают в ней до образования в цементе 18–20 % химически связанной воды. Затем цемент в количестве 5–10 % смешивают с железорудным материалом и брикетируют при усилии прессования 10–15 МПа и влажности 10–15 %, после чего брикеты выдерживают при обычных температурах на воздухе 28 сут. В некоторых случаях брикеты перед выдержкой на воздухе прогревают до 100 °С в течение 10 мин. Характеристики использованных в опытах по брикетированию материалов и результаты опытов представлены в табл. 10.1 и 10.2.

Таблица 10.1

Химический состав материалов, используемый в исследованиях, вес. %

Материал	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	C _{общ}	ППП
Портландцемент Сухоложского завода	4,10	0,27	5,56	62,4	2,1	22,1	4,55	0,10	—	0,76
Смесь шлама доменной и мартеновской газоочистки	42,2	5,66	54,0	7,14	3,50	10,0	4,0	0,22	6,70	12,2
Колошниковая пыль	46,7	9,16	56,6	7,72	4,89	7,34	3,00	0,28	4,61	8,57
Шлам аглофабрики	46,55	2,25	64,0	10,30	0,49	9,62	1,55	0,54	3,9	нет

Таким образом, по предлагаемому способу прочность брикетов повышается в 1,5–2,0 раза при одновременном увеличении содержания железа в них с 33,55 до 37,8 %. Это объясняется тем, что в брикетах сразу после их изготовления содержится значительное количество новообразований, выполняющих роль добавок-ускорителей твердения (А. с. 761590, СССР).

К достоинствам брикетирования относится возможность окускования более грубых, чем при окомковании, материалов, к недостаткам — работа оборудования в условиях его высокого абразивного износа и пониженная в сравнении с окатышами механическая прочность затвердевших образцов.

Таблица 10.2
 Результаты испытаний по безобжиговому упрочнению железорудных материалов предлагаемым и способом Гренгколд

Железородная часть шихты	Способ упрочнения	Условия предварительной гидратации цемента		Расход цемента, %	Прочность на сжатие, кг/см ² , через сут				
		Отношение вода/цемент	Количество химически связанной воды в цементе, %		2 ч	1	3	7	28
Смесь шлама доменной и мартеновской газоочистки	Гренгколд	—	—	5,0 10,0	—	48 76	74 98	112 150	— —
То же	Предлагаемый	0,8	20	5,0	—	128	143	319	—
Шлам аглофабрики	То же	0,7	20	5,0	—	130	160	301	—
Колошниковая пыль	То же	0,9	20	5,0	—	64	146	160	—
Смесь шлама доменной и мартеновской газоочистки с колошниковой пылью в отношении 1 : 1	То же	0,8	20	5,0	—	140	150	280	—
Шлам аглофабрики и колошниковая пыль в соотношении 1 : 1	То же	0,8	20	5,0	—	112	144	274	—
Смесь шлама доменной и мартеновской газоочистки	То же + обогрев 10 мин	0,8	20	5,0	150	174	210	365	—

10.2. Железорудные окатыши технологии Гренгколд

Работы по получению окатышей на цементной связке начаты в 60–70-х годах 20 в. Один из наиболее известных процессов (Гренгколд) разработан доктором Джоном Свенссоном (Svensson J., 1969). Этот способ запатентован в ряде стран (Pat. 226608, Sweden; Pat. 1583199, GFR; Pat. 119686, Norway; Pat. 3490895 и 3567428, USA; А. с. 435616, СССР), получил достаточное освещение в периодической печати (Kihlstedt, 1968; Kihlstedt, 1970; Svensson, 1969; Svensson, 1970; Новый...) и внедрен в промышленную практику. Он предусматривает использование шлакового или портландцемента. В методе Гренгколд устранен один из основных недостатков ранних технологий брикетирования рудной мелочи с применением цемента — слипание комков. Для этого окатыши, поступающие на хранение, пересыпают концентратом (30–40 % по весу), исключая их непосредственный контакт друг с другом. После достижения определенной прочности (около 300 Н) и исчезновения способности к слипанию, на что требуется 30–40 ч, окатыши отделяют на грохоте от концентрата, который возвращают на окомкование. Комки далее выдерживают на складе до окончательного упрочнения в течение 2–3 недель, после чего отгружают потребителям. Пересыпка уменьшает также деформацию окатышей. Обычный расход вяжущего составляет 10 %. С учетом его химического состава (содержание окиси кальция в цементе равно 60–65 %) и при наличии в концентрате 4–6 % SiO_2 получают офлюсованные окатыши с основностью около 1,0.

10.2.1. Результаты работы промышленной фабрики

Промышленная фабрика с проектной производительностью 1,6 млн. т введена в действие в Швеции в 1970 г. (Хоэнштайн...; Еремеева...) Схема цепи аппаратов фабрики представлена на рис. 10.1 (Linder ..., 1973; Doškar).

Пульпа с 40 % твердого подается сначала в сгуститель, из которого она с 75 % твердого поступает в шаровую мельницу, где осуществляется окончательный помол связующих добавок. Кек с фильтров, содержащий 8–9 % влаги, поступает в восемь бункеров концентрата. В каждой из четырех линий смешения и окомкования установлено по два бункера концентрата и один пневматически заполняемый бункер для тонкоизмельченной связующей добавки.

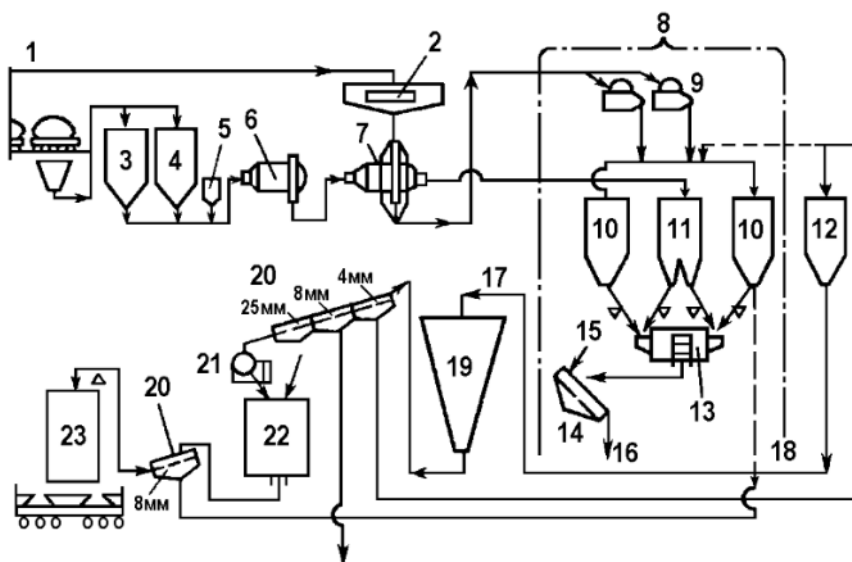


Рис. 10.1. Технологическая схема производства безобжиговых окатышей на фабрике фирмы Гренгесберг (Doşkar...)

1 — трубопровод для подачи концентрата с обогатительной фабрики; 2 — сгуститель; 3 — клинкер; 4 — шлак; 5 — добавки; 6 — стержневая мельница; 7 — шаровая мельница; 8 — четыре линии для получения окатышей; 9 — фильтр; 10 — бункер концентрата; 11 — бункер цемента; 12 — подстиляющий материал крупностью -4 мм; 13 — стержневая мельница-смеситель; 14 — тарельчатый гранулятор; 15 — вода; 16 — сырые окатыши; 17 — сырые окатыши + подстиляющий концентрат; 18 — подстиляющий концентрат; 19 — бункер для упрочнения; 20 — грохот; 21 — дробилка; 22 — второй бункер для упрочнения; 23 — бункер для загрузки окатышей в железнодорожные вагоны

Связующее, содержащее около 50 % цементного клинкера, 50 % гранулированного доменного шлака и специальные добавки, измельчается сначала в стержневой мельнице, а затем в двухкамерной шаровой мельнице с галечной нагрузкой. Смешение концентрата и связующего перед окомкованием осуществляют в полувлажном состоянии в стержневой мельнице-смесителе с двухсторонней загрузкой и центральной выгрузкой. Для получения равномерных по крупности сырых окатышей с надлежащей прочностью в тарельчатый гранулятор ($d = 6$ м) подают 8—9 % воды. Сырые окатыши со всех четырех грануляторов поступают на сборный транспортер, на который предварительно из отдельного бункера загружают концентрат. Затем окатыши-сырцы еще

раз пересыпают концентратом. Смесь, состоящая на $2/3$ из окатышей и на $1/3$ из концентрата, поступает в бункер высотой 60 м, где окатыши проходят первую стадию упрочнения. Концентрат предохраняет их от слипания во время 30–40-часового прохождения через бункер. Окатыши, упрочненные в бункере до 30 кгс, подаются транспортером на грохот, здесь от них отсеивают концентрат и мелочь крупностью 4 мм, осколки и окатыши крупностью 4–8 мм и окатыши диаметром более 25 мм. Фракцию 4 мм возвращают в бункер для последующей пересыпки окатышей, крупные окатыши дробят, а фракцию 4–8 мм используют при агломерации на металлургическом заводе в Окселезунде (Швеция) (Doškar).

Отделенные от концентрата окатыши крупностью 8–25 мм направляют во второй бункер, где при последующем хранении в течение 5 сут они приобретают примерно 70–80 % окончательной прочности.

Бункеры первичного и вторичного упрочнений установлены в отопляемом помещении фабрики, и в них поддерживается температура около 20 °С. После бункеров окатыши подают на открытый склад для окончательного упрочнения в течение по крайней мере 2–3 недель. Однако остается непонятным, за счет чего обеспечивается эффективность упрочнения окатышей на открытом складе в холодное время года (при температуре ниже 15 °С), когда процессы гидратационного твердения резко замедляются.

Фирма Гренгесберг имеет также открытый склад в порту Окселезунда для создания резерва в случае неожиданных отклонений в заказах или перебоев в доставке сырья. Конечная подготовка окатышей перед транспортировкой по железной дороге до Окселезунда заключается в сухом грохочении в один прием и промывке на грохоте также в один прием. Окатыши освобождаются при этом от прилипших частиц концентрата (2–3 %). Установлено, что при погрузочно-разгрузочных операциях в Окселезунде образуется не более 1,5 % класса -6,35 мм. Каждая последующая операция при погрузке или разгрузке в порте или у доменных печей приводит к образованию еще 0,5 % мелочи.

Безобжиговые окатыши, полученные при использовании связки, состоящей из 50 % портландцементного клинкера и 50 % доменного шлака, имеют среднюю крупность 15 мм, прочность после сушки 200 кгс, барабанную пробу по выходу класса +6,3 мм 92 %, насыпной вес 2 т/м³, плотность 3,2 г/см³, влажность 6,5 % и содержат, %: 59,7 Fe; 74,4 Fe₃O₄; 8,4 Fe₂O₃; 5,8 SiO₂; 5,9 CaO; 1,0 MgO; 1,1 Al₂O₃; 0,08 S; 0,2 Na₂O; 0,1 K₂O; 2,7 П.П.П. Основность окатышей близка к единице.

Процесс Гренгколд имеет неоспоримые экономические преимущества перед высокотемпературными способами окускования. Капитальные

затраты на строительство фабрики безобжиговых окатышей составляют $1/3$ от капитальных затрат на строительство фабрики обожженных окатышей (Svensson, 1969). При этом почти половину из них занимают затраты, связанные с обработкой клинкера (Linder..., 1973).

Расходы на производство агломерата, обожженных и безобжиговых окатышей соотносятся примерно как 1 : 1,15 : 0,85 (Doškar). Расходы при производстве окатышей Гренгколд ниже даже в том случае, если в качестве связующего применяется цементный клинкер. При замене половины цементного клинкера доменным шлаком, т.е. при использовании в качестве связки шлакопортландцемента, производственные расходы снижаются еще более (до относительных 0,6) (Doškar).

10.2.2. Металлургические свойства окатышей

Металлургические свойства железорудных окатышей, полученных по способу Гренгколд, подробно рассмотрены в работах (Svensson, 1970; Linder..., 1970).

Одной из наиболее важных металлургических характеристик окатышей является механическая прочность, определяемая величиной истираемости и прочности на сжатие. Данные соответствующих испытаний отдельных партий железорудных окатышей представлены в табл. 10.3. При этом партии D_2 , D_4 , D_6 , D_8 имели диаметр 15 мм, а D_9 — 25 мм (Svensson, 1969; Svensson, 1970).

Механическая прочность окатышей диаметром 12,5 мм, имевших прочность на сжатие 75—115 кгс, оказалась высокой, так как выход класса +6 мм составил в испытаниях более 93,5 %. Увеличение диаметра от 15 до 25 мм более чем вдвое повысило прочность на сжатие, однако сопротивление истиранию при этом сильно снизилось. Это стало причиной рекомендации к ограничению среднего диаметра окатышей верхним пределом в 20 мм. Повышение степени истирания окатышей при увеличении их диаметра иллюстрируется следующими данными:

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

Их анализ показывает, что в определенном интервале крупности (10—15 мм) истираемость окатышей возрастает незначительно. Однако по достижении «критического» размера она резко возрастает.

Истираемость определяется в барабане диаметром 91,4 см и длиной 45,7 см, имеющем 2 полки высотой 50 мм. Общее число оборотов бара-

бана при испытаниях равно 200 при частоте вращения 24 об/мин, вес навески составляет 11,5 кг. Фиксируется выход класса +6 и -0,6 мм.

Таблица 10.3

Химический состав, механические и физические свойства окатышей
опытно-промышленной установки фирмы Гренгесберг

	Партия				
	Д ₂	Д ₄	Д ₆	Д ₈	Д ₉
Состав сухих окатышей, %:					
Fe _{общ}	61,6	55,9	60,1	60,2	60,7
Fe ₂ O ₃	58,7	51,7	57,5	57,7	58,3
FeO	25,8	25,3	25,5	25,5	25,5
SiO ₂	4,1	7,8	4,6	3,8	3,7
Al ₂ O ₃	0,26	1,28	0,8	0,8	0,7
CaO	6,5	8,35	7,4	7,8	7,8
MgO	0,4	0,55	1,0	0,9	0,8
CO ₂	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
H ₂ O _{св}	1,5	2,5	1,9	2,6	2,0
S	0,21	0,08	0,025	0,05	0,05
CaO/SiO ₂	1,6	1,07	1,60	2,05	2,10
Пористость, %	24,8	—	27,0	28,6	28,1
Объемный вес, т/м ³	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1
Сопротивление сжатию, d = 12,5 мм, кг/см ²	75	115	104	105	250
Истираемость в барабане ASTM, % (класс +6 мм)	93,6	94,7	94,6	93,3	83,9

Высокая механическая прочность окатышей была подтверждена в исследованиях по окускованию испанских магнетитовых концентратов с содержанием 70,4 и 63,8 % Fe и крупностью соответственно 71 и 83,4 % класса -0,043 мм. При прочности окатышей диаметром 26 мм, равной 207-291 кгс, их истираемость при испытаниях в барабане «микум» составила 8 % класса -5 мм. Транспортировка замороженных окатышей не давала увеличения количества мелочи. Напротив, показатель барабанной пробы и прочность на раздавливание улучшались.

Окатыши на цементной связке при равных размерах с обжиговыми имеют лучшую восстанавливаемость (табл. 10.4) (Svensson, 1970; Linder..., 1970). Это объясняется их развитой внутренней поверхностью, которая сохраняется при низкотемпературном окусковании.

Таблица 10.4

Результаты испытаний окатышей методами Будгхарда (I), Дин (II),
Линдера (III) (Swensson, 1970; Linder..., 1970)

Метод испытаний	Безобжиговые окатыши					Обжиговые окатыши Нимба
	Д ₂	Д ₄	Д ₆	Д ₈	Д ₉	
I						
При 1000 °С, 3 ч						
увеличение давления, мм	—	3	9	10	2,1	5
сжатие, %	—	16	15	10,6	9,9	11
восстановимость за 40 мин, %/мин	—	1,68	1,0	0,95	0,52	0,70
При 700 °С, 3 ч						
увеличение давления, мм	—	86	131	500	34	1
сжатие, %	—	3,2	1,2	1,7	2,0	2,1
восстановимость за 40 мин, %/мин	—	0,63	0,42	0,38	0,23	0,34
При 700 °С, 1 ч						
увеличение давления, мм	—	12	8,5	9,0	1,6	0,5
сжатие, %	—	—	—	2,4	2,3	—
II						
Изменение объема (%)						
при 1000 °С	—	-10,8	-8,1	5,8	16,2	22,0
при 700 °С	—	5,5	30,4	30,7	31,0	9,0
III						
Степень окисления после опыта, %	29	29	32	32	41	42
Выход пыли, % от веса пробы:						
-6 мм	11	10	6	10	10	29
-3 мм	11	10	6	9	9	22
-1 мм	11	10	6	8	8	20

При испытаниях по методу Бургхарда (I) после 3 ч восстановления при 700 °С наблюдалась значительная деформация и большое увеличение разности давлений в слое окатышей. Однако эта продолжительность восстановления значительно превышает реальную продолжительность, равную примерно 1 ч, пребывания окатышей в доменной печи при указанной температуре. Опыты продолжительностью 1 ч показали, что деформации при восстановлении и увеличении перепада давлений незначительны. При отношениях продолжительности восстановления к

температуре, отвечающих обычному процессу доменной плавки, величина разбухания окатышей также находилась в допустимых пределах. Она не превышает 20–30 об. % и, следовательно, не представляет какой-либо проблемы для доменного процесса.

Испытания по методу Линдера (III) обнаружили незначительное разрушение гранул, заметно меньшее, чем у обычных окатышей, руды или агломерата, хотя образующаяся пыль более дисперсна (табл. 10.4).

Данные по изменению прочности окатышей в восстановительной атмосфере в зависимости от температуры представлены на рис. 10.2. Как видно, первоначальная прочность окатышей в ходе восстановления при 650–1000 °С уменьшается с 60–100 до 25–40 кгс. Подъем температуры до 1050–1150 °С повышает прочность окатышей до исходной и более. Минимум прочности при 650–1000 °С объясняется удалением остатков кристаллизационной воды из геля гидросиликатной связки, ее последующий рост обусловлен развитием процессов усадки и спекания. Минимальная «горячая» прочность безобжиговых окатышей существенно выше, чем обжиговых, даже при гораздо более низкой исходной прочности, т.е. высокая механическая прочность обжиговых окатышей в холодном состоянии не гарантирует их удовлетворительной прочности при восстановлении.

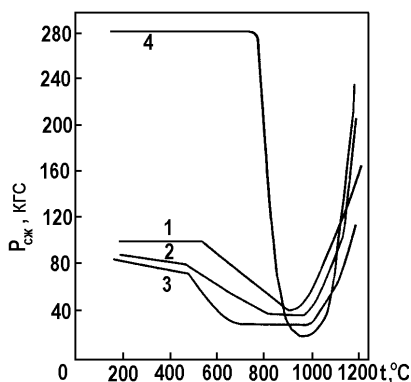


Рис. 10.2. Прочность на сжатие в зависимости от температуры восстановления (в тигле с коксом в течение 40 мин)

Окатыши: 1 — Д₄; 2 — Д₈; 3 — лабораторные безобжиговые; 4 — Нимба лабораторные обжиговые

Выполнены также исследования по размягчаемости окатышей. Три слоя окатышей, предварительно восстановленных до 70 % при 1000 °С, помещали в графитовый тигель, закрываемый подвижным графитовым плунжером, находящимся под давлением 0,5 кгс/см². Тигель помещали в электрическую печь и, продувая его азотом, нагревали до 1000 °С со скоростью 400 град/ч, а затем 150 град/ч. За начало размягчения принимали температуру, при которой сжатие достигало 3 %, за конец — 50 %. Полученные данные представлены на рис. 10.3. Наибольшая температура начала и минимальный интервал размягчения найдены у обжиговых окатышей А и Нимба. Понижение основности безобжиго-

вых окатышей (тип Д₈ и др.) еще более понижало температуру начала размягчения.

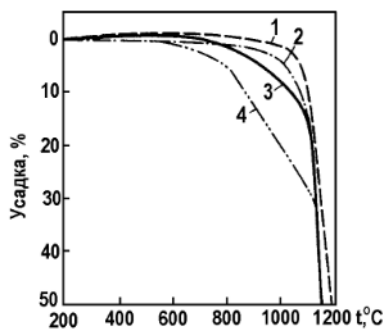


Рис. 10.3. Кривые размягчения
Окатыши: 1 — А; 2 — Нимба;
3 — Д₄; 4 — Д₈

Результаты, аналогичные изложенным в работах (Svensson, 1970; Linder..., 1970), получены в работе Дражилова. В ней установлено, что прочность окатышей на портландцементной связке при прогреве до 200–300 °С увеличивается на 30–40 %, при нагревании до 500–800 °С снижается и составляет 70–80 % первоначальной, при 800–1200 °С она увеличивается незначительно (Дражилов...)

В работе (Логинов...) приведены результаты исследования поведения агломерата и окатышей

в атмосфере доменной печи. Пробы агломерата и окатышей, в том числе на цементной связке, опускали на глубину 5–6, 10 и 15 м. Наибольшая степень разрушения выявлена у агломерата. Безобжиговые окатыши на глубине до 10 м (температура порядка 800–950 °С) не уступали качественным обожженным или даже превосходили их.

Высокие металлургические свойства характерны для окатышей из шламов доменного производства. По нашим данным, окатыши с прочностью 62 кгс, содержащие 13,7 % портландцементного клинкера, после испытаний на установке Линдера имели прочность на сжатие 16 кгс, выход класса +5 мм 95,1 %, а класса +3–0 мм — всего 4,9 %. Восстановимость их была значительной (82,4 %), что объясняется высокой дисперсностью шлама и наличием в нем значительного (более 6 %) количества углерода.

В работе (Чернышев..., 1974) исследована прочность железорудных окатышей на извести, упрочненных методом гидратационного твердения. Шихта состояла из 68,5 % криворожского железорудного концентрата, 16,5 % молотой негашеной извести и 15 % молотого кокса. Окатыши содержали, %: 40,3 Fe; 13,8 CaO; 9,5 SiO₂ и достигали прочности на сжатие 200 кгс. В течение 5 ч их нагревали от 500 до 1000 °С по S-образной кривой в восстановительной атмосфере (35 % СО + 65 % N₂). Результаты испытаний представлены в табл. 10.5. Авторы работы считают, что разрушение окатышей, наиболее интенсивное при 650 °С, происходит в результате фазовых превращений рудной части на стадии восстановления магнетита до вюсти-

та. Разложение гидроокиси кальция, по их мнению, не приводит к снижению прочности, так как в интервале температур ее разложения (500–600 °С) прочность окатышей не уменьшается.

Таблица 10.5

Результаты испытаний прочности железорудных окатышей на извести гидратационного твердения при восстановлении (Чернышев..., 1974)

t, °С	$\rho_{сж}$, кгс	Рудная часть, вес. %		
		магнетит	вястит	металл
500	180–200*	77	—	—
600	190	80	20,0	—
750	6	16	84,0	—
825	25	5,4	90,0	4,6
850	40	—	53,0	47,0
900	45	—	52,5	47,5
1000	30	—	50,0	50,0
* гематита — 23 вес. %				

Однако наши исследования по определению термической прочности окатышей из отходов металлургического производства на связках извещекового типа показывают, что при нагревании на воздухе, исключая переход магнетит — вястит, прочность образцов катастрофически снижается при температурах порядка 500 °С, соответствующих разложению гидроокиси кальция (Лотош..., 1977, №4). По нашему мнению, преимущественно такая же причина обуславливает разрушение окатышей на извести гидратационного твердения, однако ее разложение происходит при более высоких, чем обычно, температурах, так как эта известь вследствие медленной гидратации имеет более крупные и плотные кристаллы.

Результаты лабораторных исследований по оценке металлургических свойств окатышей низкотемпературного упрочнения показывают, что новое сырье по основным показателям удовлетворяет современным требованиям, которые в соответствии с зарубежными стандартами составляют: барабанная проба по ASTM — класс +6,3 мм > 94 %, класс -0,5 мм < 5 %; восстановимость (по методу БИСПА-VDE) — 0,65 %/мин; степень разрушения при низкотемпературном (500–600 °С) восстановлении, %: выход класса +6,3 мм > 80 %, -0,5 мм < 20 %; разбухание (по методу CNPM) не более 20 % (Гольдерман...)

10.2.3. Результаты доменных плавок

Первоначально доменные плавки были проведены на окатышах, полученных фирмой Гренгесберг на опытных установках (Svensson, 1970; Linder..., 1970; Хоэнштайн...)

Первая плавка окатышей диаметром 10–20 мм осуществлена в 1966 г. в доменной печи объемом 800 м³ сталелитейного завода в Окселесунде. В течение трех дней было проплавлено 1500 т окатышей, полученных на полупромышленной установке. Их доля в шихте достигала 30 %. Результаты сравнивали с данными плавки на этой же печи офлюсованного агломерата. Кратковременность испытаний не позволила сделать выводы об изменении расхода кокса, однако производительность увеличилась на 7–8 %. Перепад давления в шахте доменной печи был заметно меньшим, чем в контрольный период, что свидетельствовало о повышении газопроницаемости шихты и об отсутствии разрушения окатышей в процессе восстановления. Количество колошниковой пыли осталось прежним.

Более представительны доменные плавки окатышей, полученных на опытно-промышленной установке. Состав и физико-механические свойства их представлены в табл. 10.3.

Первые плавки окатышей опытно-промышленной установки произведены в доменной печи в Окселесунде (партия Д₂ весом 23000 т). Количество безобжиговых окатышей в шихте изменялось следующим образом:

Продолжительность периода, дни	5	7	11	7
Количество окатышей, %	30	44	58	70

Остальная часть шихты представляла офлюсованный агломерат. По сравнению с контрольным периодом производительность печей увеличилась примерно на 4 % при 30 % окатышей в шихте, объем дутья возрос на 4 % без увеличения его давления; наблюдалось увеличение расхода кокса на 3 %. При возрастании доли окатышей выводы оказались менее определенными. В целом показатели были такими же, как при плавке агломерата. Во весь период испытаний печь работала нормально.

Испытания в Гульдсмедсхиттане осуществлены в 1968 г. в доменной печи объемом 100 м³ на окатышах партии Д₄ весом 18000 т. Обычная шихта состояла из обожженных окатышей с небольшой добавкой кусковой руды. При 40 % безобжиговых окатышей в шихте производительность увеличилась на 3 %, а расход кокса не изменился. При их содержании 95 % расход кокса также не изменился, но наблюдали нарушения хода печи и снижение производительности (Linder..., 1970).

Одновременно с испытаниями в Гульдсмедсхиттане окатыши партии Д₄ плавил в доменных печах в Фагерсте (объем 136 м³) и Хофорсе (объем 215 м³). В обоих случаях использовали около 4000 т окатышей. В первом случае безобжиговые окатыши заменили 50 % агломерата и 8 % обожженных окатышей. Во втором случае их доля достигала 25 %, остальное составлял обычный офлюсованный агломерат (Linder..., 1970).

В Хофорсе расход топлива в испытательном периоде был примерно на 3 % ниже, чем в контрольном, производительность также уменьшилась. В Фагерсте зафиксировали снижение расхода топлива и производительности примерно на 2 %. Изменения расхода кокса и производительности не выходили за пределы точности измерений. Работа печей была ровной, без помех (Linder..., 1970).

Плавки в Окселесунде, Гульдсмедсхиттане, Фагерсте и Хофорсе показали, что производительность печей при использовании нового сырья по крайней мере не ухудшилась, а расход кокса не возрос, хотя опыт переработки этого сырья отсутствовал.

После достаточно успешных испытаний в Швеции на малых печах со сравнительно ограниченным количеством окатышей провели испытания за пределами Швеции в более мощных печах. Впервые их осуществили в феврале 1969 г. в Оснабрюке (ФРГ) на партии окатышей сорта Д₆ весом примерно 3500 т. Хотя вес партии в данном случае был незначительным, по результатам 3-дневных испытаний с шихтой, состоящей на 50 % из безобжиговых окатышей, установили, что суточная производительность печи увеличилась примерно на 3 %. Расход топлива не изменился, хотя температура печи снизилась на 80 °С. Была подтверждена хорошая восстановимость окатышей, но несколько увеличилось давление в доменной печи. Количество пыли возросло с 30 до 74 кг/т чугуна, что превышает количество прилипшей мелочи, вносимой с окатышами и достигающей примерно 20 кг/т чугуна (Linder..., 1970).

Испытаниями в Оснабрюке установили также хорошую транспортность окатышей. При погрузке в Окселесунде, при перегрузке в порту назначения и на установке грохочения количество мелочи крупностью 5 мм составило соответственно 1,5, 2,5 и 3,0 %. Эти данные подтвердили, что безобжиговые окатыши, несмотря на более низкую, чем у обожженных, прочность на сжатие, могут успешно перевозиться на значительные расстояния.

Испытания в Консетте (Англия) завершили серию плавов окатышей опытно-промышленной установки. Были использованы окатыши партии Д₉ диаметром 25 мм, для того чтобы несколько снизить их восстановимость и приблизить по свойствам к обожженным окатышам. Испытания провели в декабре 1969 г. в течение 5 сут, доведя загрузку ока-

тышей в шихте до 53 %. Эти испытания оказались наиболее успешными в последние 2 сут работы. В этот период расход кокса снизился с 526 до 470–485 кг (на 8–10 %) при расходе мазута около 50 кг на 1 т чугуна, а удельная производительность не изменилась. Количество колошниковой пыли уменьшилось с 27,2 до 20,7–24,3 кг/т чугуна. Работа печи протекала ровно, без помех (Linder..., 1970).

Однако крупный размер окатышей и, следовательно, более низкие значения барабанной пробы привели к большей их истираемости при транспортировке на завод, чем в предыдущих испытаниях. Это подтверждает результаты лабораторных испытаний, на основе которых верхний предел крупности окатышей рекомендовано ограничить величиной порядка 20 мм.

Особо следует отметить результаты неудачных доменных плавов. К числу их относят большой опыт с 25000 т окатышей типа Д₆, проведенный в июне 1969 г. в Дуйсбурге (ФРГ) в доменной печи объемом 688 м³. Плавки проходили в течение 24 дней, загрузка безобжиговых окатышей была постепенно увеличена с 28 до 49 %. Остальную часть составляли обжиговые окатыши Нимба и сверхофлюсованный агломерат. Было установлено, что производительность доменной печи не всегда достигала производительности контрольного периода, в отдельных случаях снижаясь на 10 %. Плавки в Дуйсбурге и параллельные испытания этой же партии окатышей на опытной доменной печи в Угрэ (Бельгия) характеризовались неустойчивым ходом печи. Если при испытаниях в Дуйсбурге нарушение хода наблюдали в верхней части шахты, то на заводе в Угрэ нарушения относились к зоне с температурой 1000 °С. Однако расход кокса иногда сокращался на 6 % (Linder..., 1970).

Анализ возможных причин существенных отклонений этих результатов от других плавов показал, что основная из них кроется в продолжительных сроках хранения окатышей. Окатыши, проплавленные в Угрэ и Дуйсбурге, были изготовлены за год до плавки. При хранении в летний период в результате взаимодействия СО₂ атмосферы с Са(ОН)₂ и гидросиликатами связки на окатышах образовалась плотная пленка карбоната кальция. При быстром нагреве в доменной печи пары воды, находящиеся внутри окатышей, вызывали полное разрушение или отслоение их верхней части.

В работе (Jon...) приведены результаты доменных плавов в 1971 и 1972 гг. окатышей промышленной фабрики. Плавки вели в доменной печи завода в Окселесунде (полезный объем 790 м³). Ниже даны результаты, относящиеся к партии СР₁. Окатыши имели следующий химический состав, вес. %:

Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	CO ₂	H ₂ O	CaO/SiO ₂
58,7	4,80	7,35	1,30	1,2	0,08	1,1	3,7	1,53

Гранулометрический состав их и прочность были следующими:

Диаметр, мм	> 25	20–25	16–20	12,5–16	10–12,5	< 10
Содержание, вес. %	16,5	49	22,3	6,5	2,3	3,4
Прочность на сжатие, кгс	255	199	147	104	—	—

Основные результаты плавов, представленные в табл. 10.6, свидетельствуют о том, что возможно введение по крайней мере 30 % окатышей в агломерат без ухудшения показателей плавки. Вдувание жидкого топлива в количестве 31 кг на 1 т чугуна позволило снизить расход кокса на 50–57 кг, или 10–12 %. Это мероприятие постоянно осуществляется на заводе с 1972 г.

Сравнение результатов доменных плавов окатышей полупромышленной, опытно-промышленной и промышленной фабрик, проведенных в различное время на заводе в Окселесунде, показывает, что они по мере освоения нового вида сырья и увеличения продолжительности испытаний улучшались.

Полупромышленные, опытно-промышленные испытания и работа фабрики безобжиговых железорудных окатышей в Гренгесберге выявили ряд преимуществ методов низкотемпературного упрочнения. В соответствии с расчетами капитальные затраты на строительство фабрики безобжиговых окатышей мощностью 1,5 млн. т составляют примерно 1/3 от требуемых при сооружении такой же фабрики по схеме высокотемпературного обжига. Себестоимость продукта одинакова или несколько ниже при холодном окусковании, причем значительная часть ее падает на стоимость клинкера. Расходы на уход за оборудованием очень низки. Методы низкотемпературного упрочнения резко улучшают санитарно-гигиенические условия труда.

Окатыши на холодной связке обладают более однородными свойствами, могут содержать значительную долю руды крупной фракции, имеют высокую механическую прочность. Как правило, после испытаний в барабане по методу ASTM выход фракции < 6 мм составляет 5–10 %, а истираемость при транспортировке не превышает 3–5 %. Для обеспечения такой механической прочности достаточна прочность окатышей на сжатие 110–140 кгс ($d = 12,7$ мм).

Перечисленные достоинства в сочетании с простотой и непрерывностью технологического процесса, а также хорошими металлургическими свойствами при восстановительно-тепловой обработке окускованного сырья делают методы низкотемпературного упрочнения весьма привлекательными, особенно при небольших масштабах производства.

Таблица 10.6

Результаты применения в доменной печи окатышей СР₁
(Linder..., 1970)

Характеристика	Контроль- ный период 20–25.X	Испытания		
		25.IX– 1.X	27.II– 25.III	26.III– 22.IV
Продолжительность испы- таний, сут	6	7	27	28
Загрузка на 1 т чугуна аг- ломерата, кг (%)	1719 (100)	1184 (70)	1304 (81)	1267 (78)
Окатышей, %	0,0	30	19	22
Расход кокса, кг	508	517	451	458
Расход коксового газа, м ³	28	0	1	0
Расход жидкого топлива, кг	0	0	31	31
Расход дутья, 10 ³ , м ³ /ч	86,4	88,0	81,5	82,1
Давление дутья, кгс/см ²	0,88	0,92	0,89	0,91
Температура дутья, °С	1030	1036	1015	1030
Обогащение дутья по ки- слороду, %	1,4	1,0	1,9	2,0
Температура отходящего газа, °С	140	115	114	110
Вес шлака на 1 т чугуна, кг	360	335	340	350
Производительность, т/м ² ·сут	44,5	43,2	43,5	44,0
Содержание серы в чугу- не, %	0,043	0,065	0,054	0,058

Серьезным недостатком этих методов является длительность цикла упрочнения, достигающая нескольких недель. В суровых и умеренных климатических условиях для осуществления технологии низкотемпературного упрочнения необходимо строительство крытых отапливаемых помещений, затраты на сооружение которых существенно повышают капитальные затраты на производство окатышей.

10.3. Материалы техногенного происхождения

Утилизация пылей и шламов металлургического производства является важной проблемой черной металлургии. Ее решение позволит экономить ежегодно несколько миллионов тонн руды, уменьшить за-

грязнение воздушного бассейна и существенно улучшить экологическую обстановку в металлургических районах.

Традиционные методы утилизации отходов предусматривают их использование в качестве добавок в аглошихту. Однако высокодисперсные шламы ухудшают показатели агломерации, а их подготовка требует дополнительных затрат. Введение шламов в шихту для производства обжиговых окатышей резко снижает их прочность на сжатие.

Одним из путей утилизации отходов может стать их безобжиговое окучкование с последующим использованием в шихте металлургических комбинатов, в том числе низкотемпературное упрочнение (при нормальных температурах).

Первоначально упрочнение при нормальных температурах применялось исключительно для окучкования железных руд и концентратов с использованием связок портландцементного типа. Однако утилизация пылей и шламов металлургического производства с выдачей окучкованного продукта может существенно сократить имеющийся дефицит подготовленного к плавке железорудного сырья. В последнее время появился ряд работ, показывающих, что методы низкотемпературного упрочнения могут быть использованы для подготовки к плавке металлургических шихт разнообразного химического состава и назначения. Расширен также ассортимент применяемых связок.

10.3.1. Железосодержащие пыли и шламы заводов черной металлургии

Большой интерес представляют исследования по окомкованию отходов металлургического производства. В этом направлении известны результаты полупромышленных испытаний по окомкованию материалов следующего химического состава (George...):

Компонент	C	Zn	FeO	CaO	SiO ₂	S
Пыль кислородных конвертеров	0,8–6,14	0,28–7,1	58,1–59,1	12,2–15,9	1,9–2,5	0,14–0,21
Шлам доменной газоочистки	1,1–16,0	0,22–0,30	51,7–78,5	3,14–4,6	4,1–8,5	0,28–0,78
Колошниковая пыль доменных печей	1,0–26,0	0,13–0,52	39,2–54,3	4,0–6,3	7,6–9,5	0,23–0,30
Прокатная окалина	0,80	—	94,8	0,08	0,58	0,03

Шихта состояла из 40 % конвертерной пыли, 24 % окалины крупностью -3,2 мм, 18 % колошниковой пыли и 18 % шлама и коксовой мелочи (сверх 100 %). Окалину, коксовую мелочь, шламы доменной газоочистки и очистки конвертерных газов, сухую грубую пыль кислородных конвертеров подвергали мокрому измельчению в шаровой мельнице, фильтровали смесь на дисковом вакуум-фильтре, кек смешивали с колошниковой пылью и цементом и окомковывали на тарельчатом грануляторе. Опыты были расценены как успешные, хотя отмечалось, что прочность гранул снижалась при введении углерода и при содержании цинка в шихте более 0,50 %.

В 1978 г. на заводе Нагоя (Япония) пущена фабрика производительностью 550 тыс. т/год безобжиговых окатышей из смеси железных руд и металлургических пылей этого завода (влажные и сухие пыли доменных печей, конвертеров и аглофабрик) в количестве 30–35 % от массы шихты. В качестве вяжущего используют портландцемент (8 %). Окатыши упрочняют на складе в течение 10 и более суток, а затем в количестве 5–10 % используют в шихте доменных печей с хорошими результатами, поскольку они обладают высокими металлургическими свойствами (Акинадзу....) В Оита с 1979 г. работает установка производительностью 120 тыс. т/год окатышей из шламов конвертерного производства (Вакури; Каванабе; Шигеми...) Аналогична ей установка производительностью 40 тыс. т/год в Кимицу (Nagoya...)

Применительно к пылям и шламам доменного и сталеплавильного переделов технологии упрочнения безобжиговых окатышей при нормальных температурах разрабатывались автором в 1974–1992 гг. для окускования отходов Челябинского (ЧМК), Кузнецкого КМК и Нижнетагильского (НТМК) металлургических комбинатов.

В исследованиях по ЧМК использовали рудную часть, состоящую из смеси шламов мартеновских и конвертерных производств следующего состава, %: 42,2 Fe; 5,66 FeO; 56,6 Fe₂O₃; 7,14 CaO; 3,5 MgO; 10,2 SiO₂; 3,96 Al₂O₃; 6,7 C. При расходе 5 % портландцементного клинкера прочность окатышей диаметром 15 мм составила через 7 и 28 сут соответственно 560 и 780 Н. Прочность окатышей из шламов доменного производства при расходе клинкера 10 % достигала 800 Н. Такая же прочность получена и при использовании комбинированного вяжущего из смеси ПЦК и каустического магнезита. Металлургическая оценка показала, что эта прочность обеспечивает низкую степень разрушения окатышей в холодном состоянии и при восстановлении.

Прочность окатышей при использовании в качестве вяжущего 8–20 % извести и известково-доломитовой пыли составляла порядка 200 Н. Добавки 4 % нитратов натрия и кальция, сернокислого натрия, хлористого и фтористого кальция, хлорида аммония позволили повысить

прочность до 300–500 Н. Такие же результаты получены с применением вяжущих на основе доменных шлаков и извести, цемента Сорреля. Термическая стойкость окатышей на известковой связке не позволяет использовать их в шихте доменных печей, однако они пригодны для сталеплавильного производства, особенно с добавками хлоридов. Последние являются хорошими десульфураторами, удаляющими серу окатышей практически на 100 % уже при температурах 500–600 °С.

Результаты, аналогичные рассмотренным, получены также при окомковании мартеновских пылей НТМК и КМК.

Известны сообщения, что в отдельных случаях пыли и шламы мартеновского и электросталеплавильного производств окусковывают без связующих в барабанных окомкователях, а затем используют как компонент агломерационной шихты. Естественно, что это резко снижает качество получаемого продукта. Однако в тех случаях, когда его без перепаков подают от узла окускования к металлургическому агрегату, такой способ подготовки отходов может найти применение, хотя и ограниченное.

На металлургическом заводе «Спарроуз-Пойнт» фирмы «Бэтликхэм Стил» (США) сырые окатыши получают из пыли и шламов мартеновских печей и кислородных конвертеров. Исходные материалы смешивают в сгустителе, из сухой мартеновской пыли предварительно выщелачивают серу, после чего ее содержание не превышает 0,06 %. Сгущенную шламовую смесь сушат отходящими газами с температурой 260 °С в распылительной сушилке. После сушки шлам измельчают для повышения его удельной поверхности и окомковывают в чашевом грануляторе, добавляя воду. Окатыши крупностью 19–25 мм выдерживают на воздухе в течение 1–8 ч, при этом они приобретают прочность на сжатие, равную 125 Н. Она позволяет транспортировать окатыши к месту загрузки с минимальными разрушениями. Используют их в основной шихте кислородного конвертера в качестве охладителя или в мартеновской печи.

Технология фирмы «Эско» (США), с 1979 г. использовавшаяся на опытной установке производительностью 2 т/ч, предусматривает окомкование без связующего пыли электродуговых печей, последующую подсушку окатышей и возвращение их в плавку (Мещерякова...)

Близкий к технологии фирмы «Эско» процесс применяют в Японии, однако в шихту окомкования вводят порошкообразный кокс. В условиях дуговой сталеплавильной печи цинк из углеродсодержащей шихты возгоняется и улавливается в рукавном фильтре, образуя пыль с концентрацией около 75 % ZnO . Ее направляют для извлечения цинка. Отмечается, что более 99 % диоксинов исходной пыли при высокотемпературной обработке разрушается.

В Японии предложен также способ обработки металлургической пыли конвертерного производства, заключающийся в том, что к пыли добавляют обезвоживающую присадку — цемент в количестве 5 %, компоненты шихты подвергают смешению, полученную смесь выдерживают три недели и более, а затем подвергают дроблению и используют в качестве агломерационной шихты (Pat. 43—29863, Japan).

Пыли сталелитейных печей состава, %: 90 Fe_2O_3 , 1,5 FeO и 1,25 SiO_2 смешивают с портландцементом ($S = 3430 \text{ см}^2/\text{г}$) или клинкером ($S = 5070 \text{ см}^2/\text{г}$). Прочность на сжатие на цементной связке выше, чем на клинкере. Отмечается, что в возрасте 1 сут образцы, твердевшие в помещении, характеризуются большей прочностью по сравнению с образцами, твердевшими во влажных условиях; в более поздние сроки зависимость обратная. При грануляции смеси в горизонтальных барабанных установках при $\sim 7,5$ % связки и 13 % воды можно изготовить достаточно прочные и стойкие к истиранию гранулы, которые сразу после изготовления можно укладывать в слой толщиной $\geq 1,5$ м. Гранулы характеризуются хорошей атмосферостойкостью, используются в агломерации (Can).

Наряду с производством безобжиговых окатышей некоторое распространение получили методы брикетирования.

В японском (Pat. 43—29863, Japan) и французском (Pat. 2081160, France) патентах изложены также способы «холодной агломерации» отходов металлургического производства, например пылей конвертерного передела, заключающиеся в том, что к пыли добавляют обезвоживающую присадку (цемент), компоненты шихты при необходимости смешивают, полученную смесь выдерживают, а затем дробят и используют в качестве кусковой руды. Расход цемента по предлагаемым способам составляет около 5 %.

В Японии разработана технология брикетирования отходов сталеплавильного производства. В соответствии с ней кек после фильтр-прессов смешивают с пылью из систем газоочистки и брикетируют со связующими на вальцевых прессах. Сырые брикеты подсушивают и упрочняют на агрегатах конвейерного типа. Для повышения прочности кусков в шихту вводят до 30 % крупной прокатной окалины. Готовые брикеты используют в шихте электропечей.

Аналогичную технологию на установке производительностью 40 т/ч применяют на комбинате фирмы «Айрленд стил». Смесь шлака, окалины, отходов доменного передела, сталеплавильного цеха и осадков сточных вод обезвоживают на центрифугах и сушкой в горизонтальной печи, смешивают со связующими (цемент, известь, меласса) и брикетируют при давлении ~ 10 МПа (Production...)

Фирма «Аугуст Тиссен-Хютте» (Германия) предложила и реализовала в промышленном масштабе брикетирование железосодержащих отходов (колошниковая, конвертерная пыль и др.) в смеси с угольной пылью и связующими. Если эти отходы содержат незначительные количества цинка, свинца и щелочей, то брикеты используют в металлургическом переделе взамен обычного железосодержащего сырья (Комплексное..., 1988).

В нашей стране Ново-Липецкий металлургический комбинат (НЛМК) опробовал плавку партии брикетов (2500 т) из конвертерных шламов (65 %), коксовой мелочи (20 %) и портландцемента М500 (15 %). Они содержали, %: 35,1 Fe; 46,4 оксидов железа; 19,9 CaO; 7,1 SiO₂; 19 C; 1,5 ZnO. Десятидневные плавки в доменной печи объемом 1000 м³ при среднем расходе брикетов 121 кг/т чугуна выявили снижение производительности (на 5 %), кокса (с 508,7 до 485,5 кг/т) и серы в чугуне (с 0,018 до 0,015 %). Коэффициент замены коксовой мелочью кокса доменной печи составил 100 % (Производственный...) Обращает внимание высокий расход портландцемента, обусловленный, по-видимому, неэффективными технологическими решениями, в частности на стадиях подготовки шихты и неконтролируемого упрочнения брикетов.

Похожая технология внедрена в 1995 г. применительно к переработке пыли производства нержавеющей стали и феррохрома. Установка производительностью 65 тыс. т/год по пыли построена на бывшем заводе «Chroeuorgre» в Дюнкерке (Франция). Технологическая схема предусматривает смешение пыли с углем, кварцем и связующим, брикетирование шихты, плавку брикетов в электропечи. Основным ее продуктом является хромо-никелевый сплав, составляющий 45 % от массы пыли. Возгоны цинка и свинца перерабатывают в цветной металлургии, шлаки утилизируют в строительстве (Bus...)

Во Франции разработана и используется технология брикетирования с применением органической связки. В соответствии с нею пыль (шламы) сушат до необходимой влажности (обычно не более 2 %) во вращающихся печах или печах кипящего слоя и при температуре 130–150 °С вводят в смеситель, где расплывается жидкий битум (~180 °С). Шихту охлаждают примерно до 90 °С и брикетируют на вальцевом прессе, брикеты используют в конвертерах (около 3 % от массы шихты).

Фирма «Мидрэкс» разработала промышленную технологию брикетирования металлизированной мелочи и пыли с комбинированным связующим. Его состав, %: 3–5 — смола, 30–35 — гашеная известь, 15–20 — жидкое натриевое стекло, 50 — вода. Первая крупная промышленная установка работает по данному способу с 1975 г. на металлургическом заводе в Джорджтауне (США). Физические и химические

свойства брикетов приближаются к компактному металлу. Окускованный материал используют в различных металлургических агрегатах.

Фирмой «Хутт» (ФРГ) разработан процесс брикетирования пылей, образующихся при восстановлении железо-никелевых руд во вращающихся печах, без связующих. Сухие и мокрые пыли процесса восстановления, содержащие до 30 % С, и сухая пыль электрофильтров дробильно-сортировочного цеха с добавлением 7 % воды брикетируются в вальцевых прессах высокого давления. Производительность установки — 30 тонн брикетов в час. Окускованный материал возвращают в шихту восстановительных печей.

10.3.2. Шламы прокатного производства

Наиболее распространенным видом обработки металлов является прокатное производство. В нашей стране более 80 % выплавляемой стали поступает в этот передел. В нем же образуется свыше 80 % твердых загрязнений, выделяемых в технологиях обработки металлов давлением (ОМД). Основным металлсодержащим отходом служит окалина горячей прокатки и термообработки. Ее удаление с поверхности металла осуществляется различными способами: травлением в растворах серной, соляной кислоты или в щелочах; дробеструйной очисткой, в том числе при ее сочетании с травлением в серной кислоте; электролитическим травлением и др. Соответственно наиболее крупнотоннажные и не приемлемые с экологической точки зрения отходы ОМД: собственно окалина и ее шламы, осадки травильных растворов, гальванические шламы, металлический скрап. Выход этих продуктов значителен (до 43 кг/т проката), а крупность различна. Окалина, образующаяся при термообработке, представлена в основном фракцией порядка 0,2 мм. При дробеструйной зачистке металла возникает мельчайшая пыль, только 10–20 % которой имеет размер свыше 1 мкм.

При гидравлическом удалении окалины, образующейся на поверхности металла, часть ее, представленная наиболее крупной фракцией, оседает из сточной воды в первичных (ямах для окалины), а более мелкие фракции в виде шламов — во вторичных отстойных сооружениях.

Химический состав твердой фазы осадков первичных и вторичных отстойников представлен различными оксидными соединениями железа (гематит Fe_2O_3 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вюстит FeO , магнетит Fe_3O_4). В состав осадков входят также продукты гидратации оксидов железа и алюминия (гидрогематит $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, байерит $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, гидрагиллит — $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.) Однако основной из соединений окалины и ее шламов — магнетит. Общее содержание железа в окалине достигает 70 %.

Загрязняют шламы в основном смазочные масла (автолы, индустриальные и т.п.) в результате утечки из систем смазки оборудования прокатных цехов. Они обычно адсорбированы на мелких частицах и выносятся вместе с ними во вторичные отстойные сооружения. Здесь в отдельных пробах содержание масел достигает 30–40 %, а концентрация их, равная 5–10 %, обычна. Кроме того, в составе органической части обнаруживаются весьма опасные загрязнители окружающей среды: фенолы, бензолы, толуолы, полихлорированные бифенилы, полиароматические углеводороды. В шламах первичных отстойников содержание масел незначительно.

Наличие масел обуславливает высокую степень гидрофобности поверхности шламов при ее сохраняющейся способности к адсорбции извести.

Окалину первичных отстойников утилизируют полностью, используя ее как железосодержащий компонент металлургических шихт. Грейферным краном ее разгружают из отстойника, обезвоживают на дренажной площадке и перерабатывают в доменных, сталеплавильных или агломерационных переделах.

В последнее время окалину вводят в шихты для безобжигового окускования (с добавлением и без добавления твердого топлива).

Утилизация замасленных шламов вторичных отстойников, в отличие от первичных, вызывает существенные затруднения. Благодаря высокой удельной поверхности твердая фаза шламов сорбирует большое количество масел. Поэтому лишь в отдельных случаях ограниченная добавка замасленных шламов в шихту не ухудшает показателей агломерации и качества окускованного продукта. Обычно масла, в том числе применяемые в прокатных цехах, содержат незначительное количество легких фракций, которые, как известно, воспламеняются при низких температурах. Основная часть масел испаряется при их более высоких значениях (до 450 °С), поэтому не успевает воспламениться в зоне подогрева шихты. Испарившиеся масла по мере снижения температуры отходящих газов конденсируются и вместе с пылью оседают в электрофильтрах и на лопатках эксгаустеров, выводя их из строя.

Изложенным объясняется незначительная практика непосредственного использования замасленных шламов вторичных отстойников в то время, как по содержанию железа (~ 70 %) они значительно превосходят традиционное металлургическое сырье.

Основная причина отрицательного влияния масел сводится к тому, что они обеспечивают практически нулевую гидравлическую активность и столь же низкую смачиваемость поверхности шлама. Кроме того, шламы прокатного производства хорошо его сорбируют. В шихте на

основе замасленного шлама физико-химические процессы получают ограниченное развитие.

Вариантом использования шламов прокатной окалины является их безобжиговое окомкование с последующим использованием в агломерационном, доменном, сталеплавильном производствах. В этом случае, как показывают физико-химические исследования, также необходимо предварительное удаление масел, но окомкованный шлам может быть без затруднений и потерь доставлен потребителю.

При низкотемпературном упрочнении окомкованных замасленных шламов прокатного производства прочность окатышей получается незначительной.

Для повышения прочности безобжиговых окатышей из шихты, содержащей замасленный и незамасленный компоненты и вяжущее предлагается способ, в котором сначала окомковывают замасленный компонент, а гидравлически твердеющее вяжущее смешивают с материалом, не содержащим масла, и полученную смесь накатывают на маслосодержащий окомкованный компонент. Окатыши-сырцы упрочняли методом нормального твердения — выдержкой во влажной атмосфере в течение 28 суток при 20–22 °С, или методом ускоренного твердения — пропаркой при 90–95 °С в течение 9 час и последующей сушкой при 150 °С. Прочность окатышей повышалась до 420 Н в первом случае и до 530 Н — во втором (А. с. 1696530, СССР). На этом же принципе в Японии основано производство окатышей из железосодержащего шлама при наличии в нем масел (Pat. 57–43622, Japan).

Автором были проведены исследования на техногенных материалах прокатного производства Нижнетагильского металлургического комбината, которые включали пробу шлама цеха прокатки широких балок (ЦПШБ) (8 % масел) и две партии шламов старых прокатных цехов (СПЦ 1 — 16 %, и СПЦ 2 — 6,5 % масел). Их химический состав представлен в приложении 1, строки 64–66.

Применение вяжущих известкового типа при введении в шихту замасленных шламов не позволило получить окатыши с прочностью, превышающей 200–300 Н/окатыш, что является минимально допустимым для сталеплавильного производства (Лотош, 1999, №12), Поскольку применение вяжущих известкового типа не гарантировало стабильных результатов, были проведены исследования с использованием более эффективных вяжущих с магниальным компонентом — магнезитом и доломитом, обожженных в лабораторных условиях, и оксидом магния марки ХЧ. Немagneзиальный компонент вяжущего представлен смесью перелельных и ванадиевых доменных шлаков (приложение 1, строка 67).

Первоначально опыты проводились на смеси 70 % пробы СПЦ 2 и 30 % мартеповской пыли (приложение 1, строка 61) на магниаль-

но-шлаковых вяжущих (0,7 % оксида магния + 5 % доменных шлаков + 0,7 % соды) с активацией шламов, которые показали, что не возникает затруднений при упрочнении шихты на основе шлама с содержанием масла до 6,0 %. Одна из проблем заключалась в трудностях с механической активацией из-за повышенных пластичности и влажности шлама. В связи с этим провели опыты по окомкованию более замасленных (8 %) и неактивированных шламов ЦПСБ при их доле в шихте 20 %. Выявлено, что при нормальном твердении окатыши с прочностью 350–400 Н, отвечающие требованиям сталеплавильного передела, можно получить, перемешав предварительно шлам ЦПСБ с обожженным доломитом в соотношении 4 : 1. Без него прочность образцов снижалась даже при удвоенном расходе вяжущего. Для еще более замасленной пробы СПЦ 1 для достижения механических характеристик окатышей, отвечающим требованиям как сталеплавильного, так и доменного переделов, требуется режим пропарки и сушки (см. разд. 12.4.2) (Лотош..., 2002).

В американском патенте (Pat. 6921427, USA) предлагается мелкие замасленные материалы (пыли, шламы) и углеродсодержащие компоненты смешивать с 0,05–0,20 % ПАВ, 3–10 % связующего и 2–6 % воды до формирования гомогенной сухой смеси или полужидкой массы с последующим брикетированием или окомкованием и выдержкой на открытом воздухе 3–20 суток. Связующее содержит, %: 20–25 Fe_2O_3 , 40–60 ($\text{CaO} + \text{MgO}$), 12–18 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$). Брикетты имеют крупность 8–16 мм, окатыши – 2–8 мм. Окомкованный материал получают прокаткой или прессованием с усилием 0,5–5 т. Через 20 суток прочность брикетов достигает 10–40 МПа, окатышей – 4–10 МПа.

10.3.3. Осадки сточных вод

Одним из наиболее экологически опасных и трудно перерабатываемых отходов производства являются осадки, получаемые при очистке агрессивных металлосодержащих сточных вод травильного и гальванического производства, ильменитовых руд при получении двуокиси титана, от производства печатных плат, некоторых видов шахтных и рудничных вод и другие, обычно называемые осадками типа гальванических (ГО).

Содержащиеся в ГО металлы являются существенными загрязнителями окружающей среды. Их общая масса, по различным данным, составляет 35 тыс. т в год, в том числе 1–2 цинка; 0,7 никеля; до 0,8 меди; 0,15 хрома; 0,12–0,2 кадмия; 0,08 свинца и 0,03 тыс. т олова.

Для предотвращения отрицательного влияния указанных жидких отходов на человека и природу применяют реагентные методы очистки, в том числе нейтрализацию известковым молоком. Металлы осаждаются из раствора в виде гидроксидов, обезвреживаются фильтрацией и в качестве шлама вывозятся на захоронение. При обычном соотношении металла и гидроксида кальция в шламах менее чем 1 : 100 утилизация этих материалов в металлургии нерентабельна.

Вместе с тем в странах бывшего СССР ежегодно образовывалось около 5–6 млн т отфильтрованных шламов (порядка 1 млн т в пересчете на сухое вещество). Под их складирование отведена территория площадью около 30 тыс. га. Общий объем их размещения достиг 10 млн т.

В связи с запретом на размещение отходов I–III классов опасности на свалках бытовых отходов и отсутствием подготовленных территорий для складирования и захоронения токсичных веществ, их утилизации, обезвреживанию и захоронению стали уделять значительное внимание. Но большинство предлагаемых разработок не нашло еще широкого промышленного использования.

Цветные и черные металлы, будучи заметными компонентами гальваношламов, находятся в них все же в подчиненных количествах. В значительной степени шламы представлены оксидами кальция и кремния и поэтому могут быть интересны для производства вяжущих веществ (строительных материалов). Использование шламов в качестве составных частей вяжущих и безобжиговых строительных материалов является в настоящее время сложившимся направлением их утилизации. Но по имеющимся сведениям ГО в составе цемента и бетонов могут быть опасны для окружающей среды.

Достаточно перспективным представляется также использование ГО в асфальтобетонных дорожных смесях.

Шламы гальванических производств имеют и другое, помимо цемента, бетона и асфальтобетона, применение в строительстве: для получения отвержденных блоков.

Отвержденный цементом шлам, выпускаемый в виде блоков различной конфигурации, находит применение там, где не требуются ответственные конструкции. Это направление нашло широкое применение в Великобритании, Японии, США и других странах. Одним из основных связующих веществ является портландцемент или другие виды цемента, в зависимости от химического состава шлама. Обязательным условием отверждения является отсутствие органических веществ в шламе, т.е. он должен быть прокаленным.

Один из подобных способов в 1997 г. внедрен на Каневском заводе газовой аппаратуры на Украине. Шлам крупностью -100 мкм содер-
жал, %: 0,1 Cu, 9,5–10,5 Zn, 0,25–0,37 Cr, 12,4–13,2 Fe, 7,5–

8,5 Ni, 0,17–0,31 Cd, по 4,7–5,6 других соединений. Состав твердеющей смеси, массовых частей: гальванический шлам — 100, портландцемент — 170, хелатообразующие комплексы — 2; водоцементное отношение — 0,55. После 5–10 мин перемешивания смесь загружают в емкости для твердения, в которых находятся не менее 27 сут при температуре не ниже 4 °С. Полученный продукт, по заключению Госсанэпиднадзора РФ и других природоохранных служб, в санитарно-токсикологическом и экологическом отношении безвреден, не оказывает отрицательного влияния на биотипы различного периодического уровня, почвы, грунты и природные воды, относится к 4-му классу опасности (ГОСТ 12.1.0057-76) и поэтому допускается к складированию или захоронению на городских (поселковых) полигонах (свалках) ТБО без каких-либо ограничений (Шеметов).

Интересны неэнергоемкие методы производства безобжиговых окатышей, применение которых при обработке ГО дало хорошие результаты.

Автором были проведены исследования по безобжиговому окускованию осадков промливневых стоков Уральского компрессорного завода (УКЗ). На их основе разработана технология утилизации смеси осадков сточных вод машиностроительного предприятия, основным из которых является осадок, полученный при обезвреживании сточных вод гальванического участка (Галкин...)

Принципиальная технологическая схема утилизации осадков показана на рис. 12.3 (разд. 12.4.3).

В опытах по окомкованию молотую известь смешивали с отфильтрованным осадком, где она гасилась содержащейся в осадке влагой. Смесь брикетировали или окомковывали и далее упрочняли пятью различными способами: естественной сушкой (ЕС) на воздухе в течение 3–7 суток; нормальным твердением (НТ) в воздушно-влажной среде при обычных температурах (20 °С) продолжительностью до 28 суток; сушкой (С) в течение 1–1,5 ч при температуре 150–200 °С; тепло-влажностной обработкой, т.е. пропаркой (П), при относительной влажности, близкой к 100 % и температуре 80–90 °С длительностью 8 часов с последующей сушкой в течение 1–1,5 ч при 200 °С.

С целью сокращения расхода извести были выполнены эксперименты с использованием шлакоизвесткового вяжущего — ваграночного шлака этого же предприятия, ваграночного шлака Синарского трубного завода и доменного шлака Челябинского металлургического комбината. Исследования показали, что брикеты достигали необходимой прочности (более 30 МПа) уже в режиме естественной сушки в течение 3–7 суток, окатыши — 440 и 500 Н после 7 и 14 суток соответственно (более подробно см. разд. 12.4.3)

Утилизация окускованного продукта возможна в следующих направлениях:

- переплавка в ваграночной печи УКЗ при выплавке чугуна;
- переплавка в ваграночной печи путем проведения специальной шлаковой плавки;
- в качестве заполнителя для некоторых бетонных конструкций;
- для обратной засыпки котлованов при строительстве;
- вывоз в отвалы промышленных отходов по согласованию с санитарными органами.

В целом проблема утилизации осадков сточных вод гальванических и травильных производств остается крайне острой вследствие своей сложности и экологической нерешенности.

10.4. Хромовые шихты

10.4.1. Получение окатышей

С целью разработки промышленной технологии производства безобжиговых хромовых окатышей из рудной мелочи и концентратов, учитывая дефицит кусковой руды для выплавки низко- и высокоуглеродистого феррохрома, институтом «Уралмеханобр» и Лисаковским ГОКом выполнены исследования по безобжиговому окускованию хромовых руд и концентратов Донского ГОКа. В соответствии с техническими условиями, согласованными с Челябинским электрометаллургическим комбинатом (ЧЭМК) и научно-исследовательским институтом металлургии (г. Челябинск), прочность на сжатие окатышей (диам. 10–16 мм), предназначенных для ферросплавного производства, должна составлять 70 даН и более. При производстве этих ферросплавов предъявляют различные требования к составу шлаков и, следовательно, связующих добавок. Для выплавки низкоуглеродистого феррохрома необходимы добавки, вносящие минимальное количество кремнезема, а для получения высокоуглеродистого феррохрома — добавки с минимальным количеством оксида кальция.

Характеристика некоторых компонентов шихты для получения окатышей представлена в табл. 10.7.

В лабораторных условиях исходные сухие компоненты заданной крупности смешивали, шихту увлажняли до 4 %, механически активировали в стержневой мельнице и окомковывали в барабанном (диам. 0,4 м) или тарельчатом (диам. 0,7 м) окомкователях. Окатыши крупностью 16–14 мм упрочняли в зависимости от активности связующих добавок различными способами — автоклавированием, уско-

ренным, нормальным твердением (влажная среда, 20–25 °С) и сушкой. Для каждого из методов окускования испытаны резко отличающиеся по химическому составу связующие добавки, в качестве которых опробовали магнезиальные соединения, известь, известь с добавками, портландцементный клинкер (ПЦК), шлакоизвестковые композиции (подробнее о добавках для автоклавного метода и метода ускоренного твердения см. в разд. 11.3 и 12.7).

Таблица 10.7

Физико-химические свойства исходных материалов, %

Показатели	Хромовый концентрат	Известь негашеная	ПЦК	Шлак производства феррохрома	Каустический магнезит	Алюмосиликатная добавка
Массовая доля элементов						
Fe	10,7	0,35	4,1	2,2	1,1	15,1
Fe ₂ O ₃	14,4	—	5,6	—	1,3	18,5
Cr ₂ O ₃	58,6	—	—	7,8	—	—
CaO	0,13	86,4	62,4	53,2	1,0	0,8
SiO ₂	2,6	0,95	22,1	21,4	0,8	8,5
MgO	15,2	0,76	2,1	9,6	86,8	—
Al ₂ O ₃	8,9	—	5,0	3,8	0,4	42,8
ПМПП	0,5	8,63	1,5	—	8,5	22,5
Массовая доля класса -74 мкм	—	85,5	98,4	94,5	98,7	97,5

Более простыми и дешевыми являются методы нормального и ускоренного твердения. Однако их применение сопряжено с использованием более активных добавок, к числу которых относятся композиции портландцементного типа и шлаковые.

Для низкотемпературного упрочнения были опробованы смеси ПЦК и каустического магнезита, ПЦК и бокситовой руды, шлаковых вяжущих; проверена возможность упрочнения грубоизмельченных шихт.

Добавление к ПЦК бокситовой руды ухудшало результаты упрочнения. Каустический магнезит оказался неактивным.

Особенность упрочнения окатышей с ПЦК заключается в необходимости более тонкого измельчения хромового сырья в сравнении с железорудным. Прочность окатышей при увеличении удельной поверхности концентрата со 150 до 450 м²/кг возросла до 70 даН в возрасте 28 дней (нормальное твердение в воздушно-влажной среде при 20–25 °С). Изменение удельной поверхности ПЦК от 360 до 450 м²/кг несущественно влияло на прочность окатышей (табл. 10.8).

При использовании 3,0 % ПЦК окатыши по прочности, характеристикам и химическому составу (массовой доле оксидов кальция и кремния, серы, фосфора) отвечают требованиям плавки на низко- и высокоуглеродистый феррохром. Такие же результаты были получены при использовании в качестве связующего 5 % доменного шлака ЧМК. Выявлено также, что без снижения прочности окатышей в шихту можно вводить не менее 25 % неизмельченной рудной части, что позволяет сократить энергетические затраты на измельчение концентрата (Лотош..., 1987, №1).

Таблица 10.8

Влияние удельной поверхности концентрата на прочность окатышей нормального твердения

Удельная поверхность концентрата, м ² /кг	Прочность окатышей, даН		
	Сырые	Нормальное твердение, сут	
		7	28
150	2,0	54	51
213	2,2	45	52
260	2,5	34	66
280	2,5	48	54
300	2,6	51	71
387	4,3	41	54
425	3,6	44	69

При измельчении хромитовой руды до 0,1 мм прочность окатышей, содержащих 7,4 % портландцементного клинкера, через 28 сут нормального твердения составила 169 даН.

В заявке Японии 57-53421 в порошковую хромовую руду добавляли связку — портландцемент и шлак производства низкоуглеродистого Fe-Cr (4—15 % в сумме) и менее 15 % стеклянного порошка, полевого шпата и/или стеклянного боя. Окатыши упрочняли выдержкой.

Таким образом, используя связующие добавки разных типов, из хромовых руд и концентратов при обычных температурах можно получить окускованный продукт, по составу и свойствам отвечающий требованиям различных производств.

10.4.2. Брикетирование рудной мелочи

В институте «Уралмеханобр» были проведены исследования по низкотемпературному упрочнению хромитовых руд методом брикетиро-

вания. Исследования проводились с гравитационным концентратом Донского месторождения. Он имел следующий минералогический состав, %: 58,11 Cr_2O_3 ; 11,28 $\text{Fe}_{\text{общ.}}$; 4,24 FeO ; 11,42 Fe_2O_3 ; 2,10 SiO_2 ; 9,58 Al_2O_3 ; 13,37 MgO ; 0,45 CaO ; 0,006 K_2O ; 0,01 Na_2O ; 0,34 TiO_2 ; 0,13 MnO ; 0,006 P; 0,006 S; 0,013 CuO ; 0,021 ZnO ; 0,092 $\text{C}_{\text{общ.}}$; 0,039 $\text{C}_{\text{тв.}}$; 0,63 П.П.П.

Гранулометрический состав концентрата до и после измельчения дан в табл. 10.9.

Таблица 10.9

Гранулометрический состав хромитового концентрата

	Выход фракций, %							
	+0,59	+0,3	+0,21	+0,15	+0,104	+0,074	+0,053	-0,053
до измельчения	9,0	21,07	19,08	17,02	17,53	6,62	6,42	3,24
после измельчения	—	0,20	0,45	3,40	14,25	24,65	6,65	50,4

Шихта готовилась следующим образом. Цемент марки «500» тщательно перемешивался с сухим измельченным концентратом, смесь увлажнялась до постоянной влажности 7,25 %. Содержание цемента в шихте составляло 9 % и 4,75 %. Брикеты диаметром 20 мм и высотой 20 мм изготавливались при постоянном усилии прессования 500 кг/см².

При проведении исследований изучалось изменение прочности брикетов сырых и твердеющих при естественной сушке в течение 1, 3, 7, 14 и 28 суток. Результаты представлены в табл. 10.10.

Таблица 10.10

Изменение прочности брикетов при естественной сушке

Состав шихты брикетов	Показатели	Время твердения, часы, сутки					
		До 2 ч	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
Концентрат — 91% Цемент — 9%	Прочность, кг/см ²	11,2	51,7	57,6	98,6	118,3	106,6
	Прочность, кг/брикет	35,2	162,5	181,0	310,0	372,0	335,0
Концентрат — 95,25% Цемент — 4,75%	Прочность, кг/см ²	10,3	24,6	45,2	73,5	76,3	77,8
	Прочность, кг/брикет	32,4	77,3	141,3	231,0	239,5	244,0

Как видно из данных таблицы 10.10, изменение прочности брикетов происходит с увеличением времени твердения. Максимальная прочность достигается на 14 сутки. По мере твердения брикетов со-

держание влаги в них снижается и на 14 сутки достигает 1,3–1,5 %. Содержание в шихте цемента менее 9 % не обеспечивает достаточной прочности брикетов.

Применение методов брикетирования для хромового сырья представляется нецелесообразным как вследствие низкого содержания пластичных компонентов в его составе, так и из-за отсутствия надежно работающего на абразивных материалах оборудования.

10.5. Марганцевые концентраты

Известно, что марганцевые руды для выплавки ферромарганца и специальных сталей должны содержать не менее 46 % марганца по требованиям стандарта США (не менее 40 % его по стандартам стран Западной Европы) при содержании фосфора не более 0,15 % (Корякова; Чумарова, 1982). Для выплавки силикомарганца содержание марганца должно быть не менее 35 % (Чумарова..., 1981).

Безобжиговые методы окускования марганцевых концентратов разделяются на способы брикетирования и окомкования. Сведения о брикетировании марганцевых руд за рубежом в промышленном масштабе отсутствуют. Основной недостаток брикетирования заключается в низкой износостойкости оборудования из-за высокой абразивности марганцевых руд.

Известно несколько способов безобжиговых производств марганцевых окатышей с упрочнением их при обычных температурах. К ним относится способ упрочнения окатышей с добавлением в качестве вяжущего 6 % сернокислого марганца или 3 % серной кислоты (Pat. 2002, Japan).

Институтом «Механобрчермет» проведены исследования по окомкованию марганцевых шихт (Петров...) При окомковании на чашевом грануляторе диаметром 1 м были получены следующие результаты: влажность окатышей 16–22 %, выход фракции 8–16 мм – 82–85 %, прочность сырых окатышей – 6–11 Н, число сбрасываний с высоты 300 мм – 10–20. При расходе 10–12 % портландцементного клинкера с удельной поверхностью 3500–4000 см²/г окатыши через 14–15 сут имели прочность на сжатие 300–500 Н. К недостаткам выполненного исследования относится отсутствие активации шихты и упрочнение на воздухе без поддержания высокой влажности среды, что обусловило низкую исходную и конечную прочность комков.

Институтом «Уралмеханобр» и Лисаковским горно-обогатительным комбинатом (ЛисГОК) выполнены исследования и проведены опытно-промышленные испытания по безобжиговому окускованию флотацион-

ного марганцевого концентрата Джездинского рудоправления и концентрата первого сорта Никопольского месторождения с целью сокращения его потерь при хранении и транспортировке (оцениваемыми в 5–10 %) и повышения металлургической ценности концентрата, поскольку его использование в неокомкованном виде снижает технико-экономические показатели последующего металлургического передела (Лотош..., 1991, №5).

Требования к окатышам сформулированы следующим образом. По химическому составу допускается содержание марганца более 23,0 %. СаО необходимо вводить до получения основности 1–2 (при выплавке ферромарганца). Щелочные оксиды желательны как дефосфорирующие добавки. Грансостав: в зависимости от назначения размер окатышей составляет 5–50 мм. Прочность окатышей – 400 Н и более.

Джездинский концентрат содержал, мас. %: 4,0 Fe, 35,0 Mn, 2,6 СаО, 22,0 SiO₂, 4,9 Al₂O₃. В качестве вяжущего применяли портландцементный клинкер (ПЦК) Сухоложского цементного завода, известь, сульфит-дрожжевую бражку (СДБ), некоторые их комбинации. Опробовано несколько методов упрочнения окатышей, в том числе – нормальное твердение при обычных температурах во влажной среде 7 и 28 сут (НТ₇ и НТ₂₈) (по пропарке и ускоренному твердению см. гл. 12).

Опыты с использованием ПЦК, измельченного до удельной поверхности 400 м²/кг, показали, что при увеличении степени измельчения концентрата с 40 % (исходный концентрат) до 90 % кл. -63 мкм и расхода вяжущего с 5 до 12 %, а также при возрастании продолжительности окомкования результаты улучшились. Прочность образцов с 12 % ПЦК при НТ₂₈ достигла 800 Н. На прочность окатышей большее влияние оказывает степень измельчения концентрата, чем расход связки.

При использовании воды со структурирующей добавкой СДБ при окомковании (0,03 % от массы шихты) прочность окатышей с 9,0 % ПЦК составляла 700 Н.

Весьма низкую (менее 50 Н) прочность окатышей нормального твердения получили при использовании известковой связки.

Испытания показали, что окатыши надлежащего качества из марганцевого концентрата можно получить и методом низкотемпературного упрочнения. Этот метод эффективен на относительно небольших по размеру фабриках в условиях теплого климата.

10.6. Сульфидные материалы

Автором совместно с институтом «Унипромедь» были выполнены исследования по окускованию сульфидных концентратов Медногорско-

го медно-серного комбината (ММСК) и оценены металлургические свойства окатышей.

При окомковании сульфидных медных руд и концентратов было опробовано два типа цементных связок: портландцемент и технически чистая окись кальция (96 % CaO).

Окомкование медного сульфидного концентрата (состав, вес. %: 32,45 Fe, 14,7 Si, 36,7 S) в смеси с 9,0 % портландцемента сопровождалось сильным разогревом, при этом наблюдали очень быстрое возрастание прочности окатышей диаметром 16–18 мм до 100 Н, они выдерживали более 25 сбрасываний с высоты 300 мм. В дальнейшем прочность окатышей возрастала незначительно и составила в 7- и 28-суточном возрасте соответственно 120 и 280 Н. Последняя, судя по металлургической оценке, может оказаться достаточной для шахтной плавки.

Более успешными оказались опыты с получением окатышей на известковой связке (содержание свободной CaO 96 %). Прочность окатышей при содержании извести 9–20 % в недельном возрасте была обычно 150–300 Н, а через 4 недели составляла 440–620 Н. Введение в шихту 17 и 35 % конвертерной пыли из циклонов снизило прочность в 28-суточном возрасте соответственно до 290 и 140 Н (Лотош..., 1980, №4).

10.7. Резюме

В настоящее время разработаны способы окускования при обычных температурах, которые при подборе соответствующих вяжущих композиций могут быть применены практически для любых видов металлургических шихт. При низкотемпературном упрочнении безобжиговых окатышей при наличии большой площади для сооружения фабрики первичное упрочнение окатышей считается целесообразным осуществлять при укладке в стационарные штабели с использованием крытых складов в районах, где температура опускается ниже 10 °С. Особенно эффективно эти способы могут быть использованы на относительно небольших по размерам фабриках в условиях теплого климата. Последнее позволяет отказаться от строительства закрытых отапливаемых складов и существенно снизить затраты на производство окатышей.

