

Автоклавное упрочнение шихт

11.1. Общие сведения о технологии автоклавных процессов

Идея метода автоклавной обработки и ее осуществление принадлежат Шумахеру (1882 г.) Сейчас известно множество вариантов этого метода. Во всех случаях способы автоклавирования предусматривают обработку изделий при температурах более 100 °С (Бутт..., 1961; Хинт; Саталкин...; Волженский..., 1963). Чтобы предотвратить высыхание изделий и обеспечить оптимальные условия гидратации, в этом случае в соответствии с рис. 2.6 необходимо создавать внешнее давление паров воды, превышающее атмосферное. Относительно высокая температура автоклавной обработки (запаривания) позволяет ускорить химические превращения и сократить время твердения. При этом оказывается возможным получать монолитные материалы из смесей, вяжущие свойства которых проявляются лишь в условиях повышенных температур. Наиболее часто запариванию подвергают известково-песчаные смеси или смеси на их основе.

Механизм и кинетика химических превращений при автоклавировании чистых известково-песчаных смесей изложены в гл. 2. С известной степенью приближения они пригодны и для анализа процессов автоклавирования известково-рудных шихт. В данном разделе более подробно рассмотрены вопросы технологии автоклавных процессов.

В технологии автоклавной обработки можно выделить три периода, впервые подробно проанализированные А.В. Волженским (Волженский..., 1963).

Первый период начинается с момента впуска пара в автоклав и заканчивается при достижении равенства температур теплоносителя и обрабатываемых изделий. Второй период характеризуется постоянством температуры (и давления) в автоклаве (изотермическая выдержка), причем в этот период получают максимальное развитие химические и физико-химические превращения, обуславливающие твердение известково-песчаных композиций. Третий период начинается с момента прекращения подачи пара в автоклав и заканчивается понижением избыточного давления до нуля и извлечением изделия. Основные особенности периодов автоклавирования сводятся к следующему.

На первой стадии пар, поступающий в автоклав, интенсивно конденсируется при соприкосновении с относительно холодными отформованными изделиями и стенками до тех пор, пока их температура не достигнет примерно 100 °С. Увлажнение изделия снижает его механическую прочность и может привести к полному разрушению. Степень повреждения в результате конденсации пара уменьшается с понижением влажности изделий перед запариванием. Ее можно снизить за счет уменьшения формовочной влажности увеличением продолжительности выдержки перед запариванием или подсушкой поверхности образцов.

Для первой стадии автоклавной обработки характерны также термические напряжения, обусловленные разницей в температурах пара и запариваемого изделия. Они особенно велики при очень быстром подъеме температуры, когда поверхностные слои частично затвердевают, а расширение холодных внутренних зон еще не закончено. Термические напряжения могут нарушить структуру материала и вызвать не только понижение прочности образцов, но и его полное разрушение. Поэтому при автоклавной обработке скорость нагревания изделий допускается не более чем 1 град/мин.

Еще одно отрицательное явление на первой стадии связано с присутствием в автоклаве воздуха. Общее давление, фиксируемое манометром, складывается из парциальных давлений воздуха и пара. В результате температура в автоклаве может быть ниже (на 5–8 °С), чем отвечающая условию $P_{\text{общ}} = P_{\text{нас}}$ пара, что приводит к получению изделий с пониженной прочностью. По данным Нестеренко, при обработке образцов в паровоздушной среде с содержанием воздуха 15 % ($t = 175$ °С, $\tau = 6$ ч) прочность образцов падает в 2–7 раз (Нестеренко). Воздух из автоклава необходимо удалять в самом начале впуска пара, для чего можно применять вакуумирование.

Отрицательное воздействие на изделия может возникнуть даже при кратковременном (1–2 мин) и небольшом (0,1 атм) перепаде давления пара на первой и второй стадиях автоклавной обработки. Перепады давления часто приводят к образованию в поверхностном слое изделия необратимых дефектов, связанных с бурным выделением пара из глубинных частей образцов. Если колебания давления произошли в начале первого периода, когда прочность изделий еще незначительна, то на их поверхности образуется рыхлый непрочный слой. В более поздние сроки, когда поверхностный слой успевает затвердеть, в изделиях возникает слоистая структура, отдельные пласты которой, однако, могут иметь достаточно высокую прочность.

Разрушающее действие на структуру известково-песчаных образцов на первой и второй стадиях оказывает также «догашивание» извести в автоклаве. В процессе взаимодействия ее крупных кусков с водой объ-

ем образующейся гидроокиси (извести-«пушонки») резко возрастает, что повышает внутреннее напряжение в изделии. Поэтому известь в смеси следует полностью погасить до формования. Однако если сырец достаточно порист, то при небольшом недогасе извести происходит лишь допустимое уплотнение структуры изделия без его разрушения.

На второй стадии, как отмечалось, температура изделий повышается до максимальной. Процессы монолитизации, начавшиеся в первой стадии на поверхности образцов, распространяются вглубь. В изделиях, содержащих цемент или полностью погашенную известь, они проходят спокойно, не сопровождаясь внутренними напряжениями.

На третьей стадии снижение температуры и давления обычно производят за счет перепуска пара. Скорость снижения давления пара не оказывает значительного влияния на прочность образцов и, как правило, лимитируется только пористостью изделий. Материалы с развитой открытой пористостью позволяют быстро выпускать пар (за 30 мин и менее). Лишь в некоторых случаях приходится регулировать скорость выпуска пара. Это касается изделий с плотной структурой или крупногабаритных, внутри которых сохраняется высокое остаточное давление пара, что вызывает большие внутренние напряжения. Слишком высокие скорости выпуска пара обуславливают в этих случаях и чрезмерные температурные напряжения, поскольку внутри плотных и крупногабаритных изделий сохраняется повышенная температура.

Таким образом, для каждого изделия, подвергаемого обработке, существует определенная критическая скорость его нагрева и охлаждения (впуска и выпуска пара), которая зависит прежде всего от плотности изделия, его формовочной влажности и габаритов.

Существенное влияние на прочность изделий оказывают такие факторы, как продолжительность и температура (давление) автоклавной обработки.

Увеличение длительности запаривания вначале повышает прочность образцов. Однако дальнейшая обработка либо не приводит к повышению прочности, либо снижает ее, причем с ростом температуры время достижения максимальной прочности уменьшается (рис. 11.1).

Причиной не только прекращения роста, но и падения прочности с увеличением времени запаривания признаются в основном структурные изменения, происходящие в новообразованиях. Переход субмикроструктурных новообразований в мелко- и даже крупнокристаллические структуры обуславливает уменьшение площади контактов между частицами, вызывая снижение механических показателей. В соответствии с гипотезой А.В. Волженского максимум прочности цементного камня (и изделия) соответствует максимуму удельной поверхности новообразований (Волженский..., 1963).

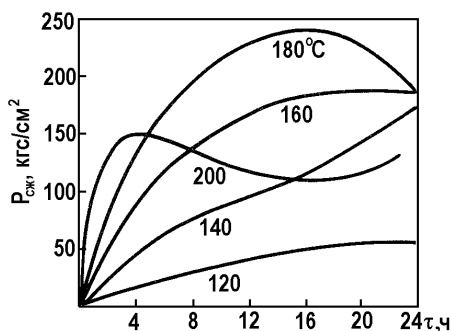


Рис. 11.1. Зависимость прочности образцов на сжатие от продолжительности и температуры запаривания (Хинт)

кристаллизации новообразований протекают медленно, вследствие чего они обладают большими дефектами строения и также имеют пониженную механическую прочность. Поэтому кривая зависимости прочности от температуры может иметь максимум (рис. 11.1), обусловленный в основном структурными изменениями. Изменение фазового состава гидросиликатов при изменении температуры, по-видимому, не является причиной рассматриваемых явлений, поскольку CSH (B) и тоберморит (относительно низкотемпературные фазы) или ксонотлит и гиролит (высокотемпературные фазы) придают образцам примерно одинаковую прочность.

Выбор оптимального давления (температуры) пара определяется технико-экономическими расчетами. По данным И.А. Хинта (рис. 11.2), для запаривания силикатного кирпича наиболее экономично давление 10–12 ати. Ускорение твердения при запаривании под более высоким давлением не имеет экономических преимуществ из-за резкого увеличения металлоемкости автоклавов.

В практике автоклавных процессов, кроме насыщенного, иногда допускают применение перегретого пара, если он не оказывает на материал чрезмерного высушивающего действия, приводящего к преждевременному прекращению гидратации. В частности, на стадии нагрева изделий и конденсации на них воды применение перегретого пара даже целесообразно, так как уменьшает переувлажнение. На второй стадии при переработке изделий с небольшой начальной влажностью (4–7 %) применение перегретого пара недопустимо, но для образцов, отформованных с большим количеством воды, может оказаться эффективным, так как одновременно с твердением будет испаряться избыточная влага.

С повышением температуры ускоряется процесс создания кристаллического сростка новообразований. При этом новообразования более крупные и лучше закристаллизованы, имеют повышенную плотность и пониженные вяжущие свойства. Может оказаться, что это снижение не компенсируется даже большим количеством новообразований. Однако при слишком низких температурах процессы кристаллизации и пере-

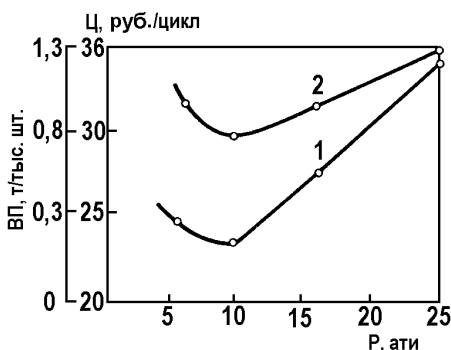


Рис. 11.2. Стоимость запаривания Ц (1) известково-песчаных изделий и отношение веса металла автоклава к его суточной производительности ВП (2) при различном давлении пара (Хинт)

В некоторых случаях для упрочнения переувлажненных изделий целесообразно применять не только перегретый пар, но и дымовые газы, горячий воздух и т.п. Однако во всех случаях газовая фаза должна быть достаточно влажной, чтобы предупредить преждевременное прекращение процессов гидратации в изделиях.

11.2. Железосодержащие материалы

11.2.1. Связка — гашеная известь

11.2.1.1. Брикеты

Автоклавное упрочнение металлургических шихт впервые было опробовано в конце XIX в. Оно широко применялось с 1897 г. в США и Германии для окускования железорудных материалов, в частности колошниковой пыли, колчеданных огарков, шлиха магнитных железняков, мелких бурых железняков и др. (Richards; Brisker).

Шихта, состоящая из колошниковой пыли, 3–10 % негашеной извести и 1–5 % тонкоизмельченного кварца, прессовалась при усилии 300–400 кгс/см² и обрабатывалась 12 ч при давлении пара 8–10 ати. Прочность готовых брикетов на сжатие составляла 100–130 кгс/см², а их пористость — 20 %. Аналогичной была технология упрочнения и других материалов, брикеты из которых отличались пониженной пористостью, составлявшей 10 % для магнитных железняков и 15 % для бурых железняков и колчеданных огарков. Для брикетирования мелочи шпатовых руд и сидеритов использовали гашеную известь.

Известно также автоклавное упрочнение колошниковой пыли с применением в качестве связки хлористого магния (Тюренков). Один из первых патентов предусматривал обработку брикетов перегретым паром (Pat. 111043, Germany). Шихта состояла из мелочи железной руды, обожженной (негашеной) извести, доменных шлаков и песка, а для возбуждения вяжущих свойств ее обрабатывали растворами солей, в частности хлористого кальция и натрия. В шихту могли вводиться уголь и кокс.

Качество комков при использовании негашеной извести зависело в основном от того, насколько хорошо она была погашена перед брикетированием. Не полностью погашенная известь дополнительно гидратировала в процессе пропарки и разрушала брикет.

В СССР автоклавный метод применительно к железорудным материалам был опробован в 1932 г. Институт «Уралмеханобр» предложил его для брикетирования бакальских рыхлых турбитов (черноталов) и охристых руд (Тюренков). В исследованиях известь затворяли (гасили) водой и перемешивали с тонкоизмельченным трепелом. Полученную смесь в сухом виде или в растворе добавляли к руде, тщательно перемешивали и подавали на прессование. Брикетты с добавлением 5 % извести и 5 % трепела, спрессованные под давлением 250–750 кгс/см² и запаренные затем при 8 ати в течение 5 ч, имели прочность на сжатие 30–63 кгс/см². Ее колебания зависели в основном от соотношения в смеси черноталов и охристых руд. При повышении давления прессования с 250 до 750 кгс/см² прочность брикеттов возросла на 20 %. Образцы хорошо выдерживали нагрев до 800 °С и не разрушались в воде. После хранения в воде в течение 1 ч они лишь поглощали 15–20 % влаги, а после сушки снижали прочность всего на 20–30 %.

Несколько позднее было выполнено исследование по автоклавной обработке брикеттов из пылеватых железных руд с целью применения окускованного продукта в мартеновской плавке. В качестве связки использовали 4–5 % портландцемента, который перемешивали с шихтой дробным способом, предложенным Л. Юзбашевым. Прочность брикеттов после 6 ч автоклавной обработки при 12 ати составляла 29–73 кгс/см² (Абрамов...)

Автоклавное упрочнение шихт, как и другие методы безобжигового окускования, из-за отсутствия насущной потребности не получило развития в довоенные годы. К нему вернулись значительно позднее в связи с необходимостью окускования тонкоизмельченных, не подлежащих окислению высокосернистых шихт цветной металлургии.

11.2.1.2. Окатыши

Если в первых исследованиях разрабатывались способы автоклавного упрочнения брикетов, то с появлением процесса окомкования работы по запарке брикетов в черной металлургии повсеместно были почти прекращены. Основное внимание было обращено на изыскание способов гидротермальной обработки окатышей. При этом, как правило, в качестве цементной связки использовалась известь или шлаковые цементы. Наметились два основных направления исследований: введение в шихту извести с добавками и использование извести без добавок. За рубежом предпочтение отдается извести с добавками, у нас в стране разрабатывается технология автоклавной обработки, предусматривающая применение только извести.

В получении окатышей с использованием извести и добавок можно выделить два основных способа — процесс КОБО и технологию Мичиганского университета (США).

Процесс КОБО

Этот способ начиная с 1962 г. разрабатывается в Швеции. Процесс КОБО (Cold Bound) предназначен для получения окатышей из железных и хромитовых руд, пиритных огарков, отходов металлургического производства. Он запатентован в ряде стран (Пат. 382299, СССР; Pat. 1256275, England; Pat. 3825638, USA) и достаточно освещен в технической литературе (Kihlstedt; Thaning, 1967; Thaning, 1971; Тенинг). В настоящее время способ освоен в промышленном масштабе при окомковании мелкой хромитовой руды (Doughty...; Производство..., 1976, №17) и прошел стадию полупромышленной проверки при окусковании железорудных окатышей. Основная его особенность заключается в специально подобранном гранулометрическом составе шихты, поступающей на окомкование.

Принципиальная схема процесса КОБО для железорудных материалов представлена на рис. 11.3.

Окатыши-сырцы получают на тарельчатом грануляторе из предварительно гомогенизированной в стержневой мельнице шихты. Обычно она состоит из 2/3 грубого (80 % частиц менее 0,4 мм) концентрата, 1/3 тонкого (80 % частиц менее 0,08 мм) и связующего, в качестве которого используют до 10 % гашеной или негашеной извести, до 10 % цемента, обожженный доломит или 2–20 % тонкоизмельченного сталеплавильного шлака. Гранулометрический состав шихты отвечает оптимальному по порозности при числе фракций, равном 3 (гл. 8.6).

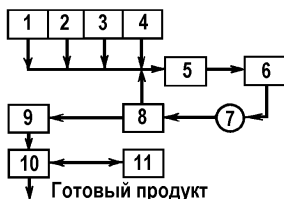


Рис. 11.3. Схема цепи аппаратов установки для производства окатышей методом КОБО (Doughty)

1 — бункер металлосодержащего материала крупностью 80 % класса -250 мкм; 2 — то же, класса -50 мкм; 3 — бункер связующего крупностью 80 % класса -25 мкм; 4 — бункер добавок крупностью 80 % класса -5 мкм; 5 — весы; 6 — валковый смеситель; 7 — чашевый окомкователь; 8 — валковый грохот; 9 — сушилка; 10 — вагонетка; 11 — автоклав прерывного действия

Окатыши-сырцы при необходимости подсушивают горячим воздухом для снижения влажности, загружают в вагонетки цилиндрической формы и после некоторой предварительной выдержки подают в автоклав, где выдерживают при 160–230 °С в течение 6–24 ч (Автоклавный..., 1974; Hassler...; Безобжиговая...) Готовые окатыши диаметром 12 мм, содержащие 7–10 % связующего, имеют прочность на сжатие 100–200 кгс. Судя по расчетам, процесс КОБО обладает значительными экономическими преимуществами перед агломерацией и обжигом железорудных окатышей (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Расчетные стоимости окускования 500 тыс. т железорудного концентрата в год по различным способам, крон/т (Kihlstedt, 1969)

Вид издержек	Спекание на агломашинах	Обжиг окатышей	Обработка паром в автоклаве
Энергия, топливо, пар	6,0	3,50	3,00
Материалы (без шлакообразующих)	1,00	2,00	1,50
Ремонты	4,00	2,50	0,50
Заработная плата	1,50	1,00	0,50
Контроль производства, администрация	2,00	1,50	1,00
Амортизация	5,50	7,50	2,00
Всего	20,00	18,00	8,50

По предварительным данным, окатыши намного легче перерабатываются, чем другие шихтовые материалы завода, что снижает расход электроэнергии при плавке.

При разработке процесса КОБО большое внимание было уделено выявлению наиболее существенных факторов, влияющих на результаты автоклавирования.

Известно, что прочность на сжатие автоклавированных окатышей сильно зависит от коэффициента их пористости, характеризующегося отношением объема пор к объему твердого вещества (гл. 8.6). Наименьшая пористость и наибольшая прочность окатышей достигались при соотношении грубого и тонкого концентрата, равном 2 : 1. При переходе от одного тонкого концентрата к такой смеси коэффициент пористости уменьшился на 20 %.

Выявлено решающее влияние на качество автоклавных окатышей стадии активации шихты, предшествующей процессу окомкования. В результате улучшается окомкование даже относительно грубых концентратов, а прочность автоклавированных окатышей повышается на 20 %. Окатыши, полученные таким путем, имеют хорошую начальную прочность и небольшое слипание и поэтому могут выдерживать складирование в слое высотой 1 м.

Установлено, что окатыши, полученные в лабораторных опытах, заметно уступают по прочности образцам, изготовленным в крупномасштабных опытах. Тем самым подтверждено ранее высказанное положение, согласно которому переход на грануляторы большего диаметра сопровождается улучшением качества безобжиговых окатышей (Окунев..., 1966, №5).

На прочность окатышей весьма положительное влияние оказывали высокодисперсные добавки кремнезема (удельная поверхность порядка 150 тыс. $\text{см}^2/\text{г}$). В частности, окатыши диаметром 12 мм, состоящие из 90 % магнетитового концентрата и 10 % гашеной извести, имели прочность на сжатие 103 кгс, при испытании в барабане их прочность на удар (выход класса +6,1 мм) составила 92,2 %, а истираемость (класс -0,8 мм) — 7,6 %. Введение в шихту 3 % пылевидного кремнезема повысило прочность на сжатие до 183 кгс, увеличило прочность на удар до 98 %, снизило истираемость до 1,6 % (Hassler).

Прочность окатышей сильно возрастала с увеличением удельной поверхности шихты (Hassler):

Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$	5000	8000	10000	12000	14000	16000
Прочность на сжатие, кгс	270	310	340	400	480	600

Технология Мичиганского университета

Помимо процесса КОБО, способ автоклавного упрочнения железорудных материалов с использованием в качестве связки гашеной извести, доломита или их смеси, а также других добавок разработан научно-исследовательским институтом по обогащению полезных ископаемых Мичиганского технологического университета (Pat. 3235371, USA). Отличие этой технологии заключается в том, что предусматривается использование в качестве добавок к извести 0,25–1,0 % гидроксидов или карбонатов щелочных металлов. Автоклавную обработку проводят при температурах до 371 °С.

Одна из первых работ выполнена с магнетитовыми и гематитовыми концентратами, а также с лимонито-магнетитовой рудой, содержащей 65,3 % железа и 3,7 % кремнезема. В качестве добавок к извести использовали гидроксид натрия и соду (Goksel...). Упрочнение проводили при 198 °С (14 ати) в течение 0,5–5 ч. Испытывали предварительно высушенные при 110 °С до постоянного веса окатыши диаметром 15 мм.

Кинетические кривые роста прочности окатышей (на примере лимонито-гематитовой руды Нимба) представлены на рис. 11.4. Зависимости на других типах руд и концентратов были аналогичны.

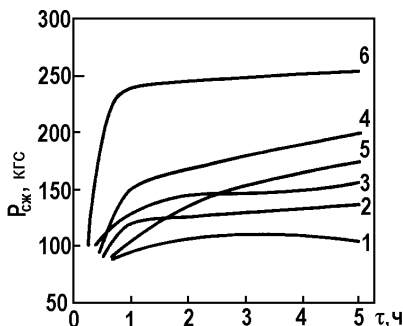


Рис. 11.4. Прочность на сжатие окатышей из лимонито-гематитовой руды Нимба (Goksel...)

1, 3, 5 — соответственно 5, 10, 15 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2, 4, 6 — соответственно 5, 10, 15 % $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1\% \text{NaOH}$

Как видно, прочность быстро увеличивалась в течение первого часа запарки, а затем оставалась относительно постоянной. Она обычно возрастала с увеличением количества извести, однако при повышении ее содержания от 10 до 15 % прочность окатышей в отдельных случаях понижалась, что согласуется с теоретическими предпосылками (гл. 8). Щелочь ускоряла набор и повышала конечную прочность запаренных образцов, что соответствует механизму их действия, рассмотренному в гл. 8. Авторы (Goksel...) полагают также,

что щелочь активирует поверхность частиц и способствует большему их растворению, в результате чего ускоряются химические реакции образования новых соединений, выполняющих в окатыше роль связки.

Влажность сырых окатышей составляла 5–8 %, а после автоклавной обработки — 0,5–1,5 %. В результате гидротермических реакций их вес увеличивался на 0,25–0,70 % (в пересчете на сухой).

Способ автоклавного упрочнения, аналогичный изложенному, заявлен в Pat. 3214263 (USA). Однако в последнем предусмотрена сушка окатышей на воздухе в течение 1–4 сут перед запаркой, которую производят при 120 °С в течение 6–8 ч.

В дальнейшем развитие технологии Мичиганского университета шло в направлении замены гашеной извести негашеной и добавок щелочных металлов кремнеземистыми добавками. Последние патенты одного из авторов технологии Мичиганского университета — Гоксела М.А. — излагают способы получения окатышей из пылей металлургического производства, по основным технологическим операциям малоотличимые от процесса КОБО (Pat. 3895088 и Pat. 3770416, USA).

В соответствии с Pat. 3895088 (USA) пыли стапелавильного производства смешивают с 2–20 % негашеной или гашеной извести или магнезии и с 0,5–5 % кремнеземистого материала, выдерживают увлажненную смесь до полного гашения извести, а затем окомковывают, окатыши подсушивают до содержания свободной влаги примерно 5 % или менее, после чего запаривают при давлении 10,5–28 ати (температура 186–232 °С) в течение 15 мин–3 ч. Отличие этого варианта автоклавной обработки от процесса КОБО заключается в отсутствии стадии активации шихты и гашения извести в мельнице, в связи с чем возникла необходимость выдержки смеси в бункерах. Следует отметить, что при окомковании высокодисперсных пылей исключение стадии активации, по нашим данным, в некоторых случаях несущественно снижает прочность безобжиговых комков.

Pat. 3770416 (USA) предусматривает получение окатышей из металлургических пылей, смешанных с обожженной известью, 5–25 % твердого топлива и добавками, в качестве которых можно использовать бентонит, тонкоизмельченный кварц и т.д. Для гашения всей извести шихту влажностью 3–15 % выдерживают во влажной атмосфере в течение 12–24 ч при температуре, повышающейся от 27 до 90 °С, а затем окомковывают. Перед автоклавной обработкой окатыши высушивают до влажности, не превышающей 3 %. Новизна этого способа заключается в оригинальном решении стадии гашения извести.

Технология Мичиганского университета прошла опытную проверку на укрупненной установке (Производство..., 1976, №5). В опытах использовали колошниковую пыль, пыль стапелавильных агрегатов, прокатную окалину, металлическую стружку, отсеvy грохотов, коксовую мелочь. Материалы смешивали в определенной пропорции с добавлением 4–6 % извести и 1–2 % кварцевого порошка и отправляли

в бункеры для гашения. Окомкование проводили в барабанном грануляторе, крупность окатышей составляла 19 мм. После двухчасовой запарки прочность окатышей достигала 260–350 кгс. Углерод снижал качество, но достаточную прочность можно было получить при его содержании до 20 %.

Расчеты показали, что при замене безобжиговыми окатышами скрапа с 95 % железа экономия составит около 56 долл./т железа. Эти окатыши из отходов дешевле обожженных с 65 % железа на 4,6 долл./т (в ценах 1976 г) (Производство..., 1976, №5).

Технология Воронежского государственного университета (ВГУ)

В нашей стране продолжительное время исследования по автоклавному упрочнению железорудных окатышей проводила лаборатория технической петрографии по безобжиговому окускованию руд Воронежского государственного университета (ВГУ).

По способу, разработанному ВГУ (А. с. 212276, СССР), железный или марганцевый концентрат или соответствующие руды во влажном состоянии смешивают совместно с вяжущим, в качестве которого используют молотую негашеную известь, обожженный при температуре не выше 900 °С доломит или доломитизированный известняк. В качестве одного из вариантов предусмотрено использование дробного принципа смешения, предложенного Л. Юзбашевым и составляющего также основу шведского способа, запатентованного и во Франции (Pat. 348647, Sweden и Pat. 2111710, France). Полученную смесь, как и в технологии Мичиганского университета, выдерживают в силосах до полного гашения извести и далее окомковывают. Окатыши-сырцы сушат до содержания в них влаги 2–5 % в сушильных устройствах или непосредственно в автоклавах горячим воздухом, продуктами горения топлива или перегретым паром, после чего подвергают гидротермальной обработке.

Особенностью метода является исключение из состава шихты кремнеземсодержащих добавок, как предусмотрено процессом КОБО и технологией Мичиганского университета.

Первые исследования ВГУ по окускованию железорудных материалов были посвящены упрочнению брикетов из магнетитовых концентратов Курской магнитной аномалии (КМА). Для продолжения этих работ в 1961 г. на комбинате КМА-руда была построена опытная установка производительностью 1000–1500 т брикетов в месяц (Дмитриевский..., 1969; Озеров...) Установка включала следующее основное оборудование: штемпельный пресс, бегуны для перемешивания шихты, силос для ее гашения, промышленный автоклав длиной и диаметром соответственно 20 и 2 м.

В соответствии со схемой (рис. 11.5) комовую известь или известняк дробили в щековой дробилке, затем измельчали в стержневой мельнице до крупности $-0,16$ мм не менее 95 %. Перемешивание извести с влажным концентратом осуществляли в две стадии: сначала в двухвальном лопастном смесителе, затем в бегунах. Гомогенизированная шихта в течение 10–12 ч выдерживалась в силосе, затем вновь перемешивалась и поступала на брикетирование. Брикеты размерами $250 \times 125 \times 70$ мм и влажностью 4–5 % укладывали на вагонетки и направляли в автоклав, где запаривали при 8–12 атм в течение 5–8 ч.



Рис. 11.5. Схема установки комбината КМА-руда для производства автоклавируемых брикетов (Озеров...)

В 1961–1968 гг. на установке комбината КМА-руда изготовлено около 10 тыс. т брикетов различного состава.

Опытные плавки продемонстрировали возможность применения полученных брикетов при выплавке сталей в мартеновских печах. Плавки скрап-процессом, проведенные на металлургических заводах, показали, что скорость выгорания углерода при доводке ванны увеличилась на 3–4 %, расход извести сократился на 5–9 %, длительность плавки уменьшилась на 6–9 %, а выход стали повысился на 1,5–2,5 % при одновременном снижении в ней содержания серы и фосфора. Плавки скрап-рудным процессом в мартеновских печах емкостью 400–600 т показали, что применение брикетов при завалке и доводке сокращает длительность плавки на 5–6 %, снижает расход известняка на 10–11 %, увеличивает выход жидкой стали на 1,5–2,0 % (Озеров...)

Помимо брикетов на установке комбината КМА-руда в 1966–1969 гг. произведено около 6 тыс. т окатышей различной основности для мартеновского производства, для чего установка была дооборудована чашевым гранулятором диаметром 3,0 м.

Окатыши-сырцы крупностью 27–30 мм при оптимальных режимах окомкования имели влажность 7,5–9 %, прочность на сжатие 5–6 кгс, выдерживали 2–4 сбрасывания на металлическую плиту с высоты 1 м. Перед запаркой окатыши подсушивали до содержания влаги 2–5 %. После сушки они имели повышенную прочность на сжатие (10–12 кгс). Оптимальная продолжительность гидротермальной обработки окатышей при 8 ати составила $0,5 + 4 + 1,5$, т.е. цикл их запарки оказался несколько короче, чем брикетов. Наиболее существенно сократилась первая стадия, что объясняется меньшими размерами окатышей, позволяющими осуществить их быстрый прогрев. Готовые окатыши имели прочность на сжатие 105–120 кгс, выдерживали 1–2 сбрасывания с высоты 2 м на металлическую плиту и до 4 сбрасываний на бетонную. Надо полагать, что полученная прочность на сжатие, учитывая крупный размер окатышей (до 30 мм), не обеспечивает их удовлетворительных механических свойств, в частности нужных показателей истираемости. Окатыши по прочности на сжатие значительно уступают более мелким комкам, полученным процессом КОБО и по технологии Мичиганского университета.

Начиная с 1968 г. ВГУ выполняет исследования по окомкованию концентратов, полученных из гидрогетитовых железных руд Лисаковского месторождения (Казахстан).

Результаты лабораторных исследований по окускованию гравитационно-магнитного дегидратированного концентрата Лисаковского месторождения изложены в работе (Мовсесян...) Концентрат, измельченный до 66 % класса -50 мкм, содержал, %: 53,2 Fe, 14,0 SiO₂ и 0,38 П.П.П., в окатышах содержание этих компонентов составило соответственно 46,8, 12,0 и 3,84 %. В опытах использовали высокоактивную (90–91 %) известь, расход которой составлял 8–17 %.

Перемешанная и увлажненная шихта силосовалась для гашения извести, при этом ее температура повышалась до 80–100 °С. После гашения шихту перемешивали вторично, используя дезинтегратор. Прочность сырых окатышей на сжатие при среднем $d = 17–20$ мм составляла 7–8 кгс, а при $d = 14–16$ мм она снижалась до 4 кгс. После автоклавной обработки при 10–12 ати прочность образцов $d = 15$ мм достигала 100 кгс, а при размерах 18–20 мм она увеличивалась до 180 кгс, что существенно выше прочности окатышей из концентратов КМА. Столь заметный прирост прочности можно объяснить гораздо более высоким содержанием кремнезема в дегидратированном

концентрате (14 %) по сравнению с концентратом КМА (9 %). При этом при изменении расхода извести в пределах от 8 до 14 % прочность комков увеличивалась прямо пропорционально ее количеству.

Технология ВГУ в 1975 г. была проверена на временной опытной фабрике безобжиговых окатышей Лисаковского ГОКа при окомковании концентрата обжиг-магнитного обогащения. На фабрике опробовано основное технологическое оборудование (дезинтеграторы, реактор непрерывного действия для гашения шихты, окомкователь и автоклав), заложенное в проект опытно-промышленной установки автоклавированных окатышей. Принципиальная схема фабрики и состав концентрата приведены в главе 12.

Семимесячные испытания в благоприятный для работы весенне-летний период не дали положительных результатов. Обычная прочность окатышей при $d = 15$ мм составляла не более 30–50 кгс. Двухстадийная схема подготовки шихты существенно не улучшила показателей упрочнения. После хранения в течение зимнего периода 1975–1976 гг. окатыши полностью разрушились. Причина неудачных результатов, вероятно, заключается в недостаточном содержании кремнезема в концентрате, составлявшем всего 8–9 %.

Помимо исследований по окускованию железорудных концентратов, ВГУ провел работу по окомкованию отходов металлургического производства, в частности шламов сталеплавильных цехов. Состав шламов представлен ниже, вес. % (Дмитриевский..., 1970):

Завод	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S
Западно-Сибирский	61,96	0,50	6,02	0,48	0,68	0,19
Новолипецкий	30,37	3,80	34,10	2,97	не опр.	0,20

Исследования были завершены изготовлением на установке комбината КМА-руда партий окатышей весом 400 т из шламов Новолипецкого металлургического комбината. Испытали два состава шихты со следующим соотношением компонентов, % (Дмитриевский..., 1970):

Шихта	Шлам	Доломит	Железный концентрат КМА
I	86	14	0
II	84	5	11

В качестве добавки — ускорителя твердения использовали хлористый кальций (до 1 % по сухому весу). Влажность шихты колебалась от 8,5 до 11,4 %, влажность сырых окатышей составляла 10–14 %, а их прочность при $d = 25$ мм была равна 8–24 кгс. Автоклавированные окатыши имели прочность на сжатие 95–230 кгс и выдерживали более 10 сбрасываний с высоты 2 м.

Результаты по упрочнению окатышей без добавления кремнеземсодержащих добавок показывают, что их качество уступает качеству окатышей, получаемых по способу КОБО или по технологии Мичиганского университета. Исключение кремнеземсодержащих добавок несколько повышает содержание железа в окатышах, однако снижение прочности может быть настолько значительным, что окатыши в отдельных случаях становятся практически непригодными для использования.

Положительное влияние добавок кремнезема на прочность комков отмечается и в работах ВГУ, в частности при исследовании технологии окускования хромитовых руд, предназначенных для использования в шихте при выплавке углеродистого феррохрома. Введение в шихту 8 % кремнеземсодержащих добавок способствует увеличению прочности брикетов, которая последовательно повышалась от молотого кварцита, кварцевого песка, диатомита, маршаллита к трепелу (Кузьменко..., 1971).

В различных способах автоклавного упрочнения обычно используются горизонтальные автоклавы, предназначенные для производства силикатного кирпича и бетона. Такие автоклавы, серийно выпускаемые в различных странах, имеют диаметр 2,0–3,6 м, длину 17–28 м и работают при избыточном давлении 8–16 кгс/см² с автоматическим поддержанием режима запарки. В последнее время предложен ряд конструкций автоклавов, предназначенных для упрочнения окатышей.

В нашей стране и в Швеции для упрочнения окатышей предложен автоклав, состоящий из нескольких симметрично расположенных камер. Материал, обработанный в одной из них, перемещается в ниже-расположенные камеры под действием силы тяжести, а давление и температура в остальных камерах при этом поддерживаются постоянными (Pat. 348647, Sweden; А. с. 507541, СССР). Скорость движения окатышей по шахте автоклава согласуется со скоростью повышения их прочности.

Автоклав, предложенный в США (Pat. 3730503, USA) для упрочнения окатышей по принципу самозапаривания (без подачи пара), выполняется в виде агрегата, наклоненного к горизонту под углом 15–30° и состоящего из связанных между собой сосудов с загрузочным отверстием сверху и нижней разгрузкой. Давление и температуру внутри сосудов, соответствующие различным стадиям упрочнения окатышей, создают наружным обогревом горячими газами, проходящими через рубашки сосудов.

11.2.2. Окатыши из механически активируемой шихты с негашеной известью (технология института «Уралмеханобр»)

В работах, проводившихся с 1978 по 1985 гг., наряду с ВГУ принимал участие институт «Уралмеханобр» как головная организация Минчермета СССР по окускованию руд Лисаковского месторождения. При освоении автоклавной технологии оказались полезными некоторые разработки и физико-химические представления, созданные в исследованиях по ускоренному твердению. Это обстоятельство, а также открывающаяся возможность достаточно корректного сравнения производства безобжиговых окатышей, полученных из одного типа концентратов разными методами, обуславливают целесообразность краткого рассмотрения основных результатов работы установки по выпуску автоклавированных окатышей и ее усовершенствований, вытекающих из исследований метода ускоренного твердения.

Запроектированная Уралмеханобром по технологии ВГУ схема предусматривает производство окатышей из обжиг-магнитного концентрата (влажность 10–12 %, крупность 90 % и более кл. -74 мкм) с использованием в качестве вяжущего негашеной извести Челябинского металлургического завода с активностью 80 % и более. Измельчение извести до крупности 0,1–0 мм выполняется в шаровой двухкамерной мельнице совместно с частью возврата (2,5 % от шихты). Производительность технологической нитки с чашевым окомкователем диаметром 5,5 м принята 25,6 т/ч. Подготовка шихты к окомкованию осуществляется в две стадии. На первой из них молотую (с возвратом) негашеную известь перемешивают в двухвальном смесителе или дезинтеграторе с частью железорудного концентрата в отношении 1 : 4 с добавлением воды для гашения. Продолжительность полного гашения смеси в реакторе непрерывного действия составляет обычно 2–4 ч в зависимости от качества извести. На второй стадии смесь перемешивают в дезинтеграторе с концентратом в отношении, обеспечивающем получение окатышей заданного состава. Окатыши (расход извести 10–12 %) упрочняют в автоклаве ($L \times D = 27 \times 3,6$ м) при давлении пара 1,3 МПа, а затем направляют на грохочение. Окатыши крупностью +8 мм составляют готовую продукцию. Технология запатентована за рубежом. Проектная производительность установки равна 150–170 тыс. т окатышей в год (А. с. 551900, СССР; Pat. 4093448, USA; Pat. 2456102, GFR; Опытно-промышленная...)

Частично пуско-наладочные работы на установке были выполнены при производстве пропаренных окатышей. В этот период предложены замена дезинтегратора на второй стадии смешения стержневой мельни-

цей ($L \times D = 4,7 \times 1,6$ м) для механической активации шихты и режима прогрева окатышей при тепловлажностной обработке (А. с. 689331, СССР; А. с. 708714, СССР). После официальной сдачи установки в эксплуатацию (январь 1980 г) в схему производства окатышей внесены дополнительные изменения, также вытекающие из разработок ускоренного твердения. Они предусматривали введение в шихту, помимо извести, других упрочняющих добавок, неполное гашение извести, совмещение операции ее гашения с механической активацией шихты, одностадийную схему смешения компонентов. Внесенные изменения основываются на следующих представлениях.

Использование чисто известковой связки, как показали физико-химические исследования (Лотош..., 1985) обуславливало неполноту развития синтеза ГСК вследствие дефицита активного кремнезема в шихте (вне химических соединений и сростков). Даже при автоклавной обработке более трети Са (36 %) остается в исходных соединениях (гидроксиде и карбонате), что не позволяет достичь максимально возможной прочности окатышей. Для повышения степени усвоения извести обычно используют кремнеземсодержащие добавки (молотый кварц, трепел и др.) Эти добавки достаточно дефицитны и отсутствуют в районе ЛисГОКа. Однако опыт ускоренного твердения металлургических шихт (железородных и медных сульфидных концентратов, пылей и шламов различных производств), а также физико-химические исследования показали, что повышенную гидравлическую активность имеют и высокодисперсные железосодержащие материалы, в том числе Лисковского ГОКа, с большим, чем у ОМК содержанием кремнезема (Лотош, 1983; Лотош, 1985).

Полное гашение извести является обязательным условием лишь для плотных, например известково-песчаных, автоклавированных изделий, поскольку устраняет разрушающие внутренние напряжения. Однако очевидно, что если сырец достаточно порист, то при небольшом недогасе извести происходит лишь допустимое уплотнение структуры изделия без его разрушения (Лотош..., 1980, 216 с.) Окатыши являются пористыми, поэтому при освоении технологии их производства на ОПУ более плодотворным представлялось понятие об оптимальной степени гашения извести в шихте. Оно уже было использовано при разработке технологии ускоренного твердения окатышей из шламов Курского металлургического комбината (КМК) (гл. 12). Такой подход обещал сократить продолжительность гашения извести и повысить ее химическую активность в шихте. Известно, что высокодисперсные системы при температурно-временных условиях, характерных для полного гашения извести (до 100 °С, несколько часов), стареют, что при-

водит к уменьшению их удельной поверхности и, как следствие, к снижению реакционной способности (Исследование..., 1984).

Дробное (многостадийное) смешение вяжущего (портландцемента) с рудной частью, впервые предложенное Л. Юзбашевым для повышения однородности шихты (Юзбашев), не столь эффективно применительно к негашеной извести. Для известковой связки характерна ее существенная сорбция рудной частью (гл. 3 и 5), что особенно проявляется в условиях повышенных температур. Двухстадийное смешение способствует повышению температуры шихты вследствие более высокого содержания извести при гидратации (в реакторе). Это, а также старение извести, особенно в условиях полного гашения, снижают интенсивность взаимодействия ее на второй стадии смешения с оставшейся частью концентрата.

Исходя из изложенных представлений, с сентября 1980 по октябрь 1981 гг. на установке осуществили постепенный переход на следующую схему подготовки шихты. В соответствии с ней все компоненты после дозирования на сборный конвейер и перемешивания двухвальным смесителем стали направлять непосредственно в стержневую мельницу для механической активации с одновременной гидратацией извести. Общая продолжительность ее гашения резко сократилась (от нескольких часов до нескольких минут). Одновременно увеличили продолжительность пребывания шихты в мельнице и ее стержневую нагрузку, что позволило обеспечить степень гидратации шихты (90–95 %), достаточную для предотвращения деструкции гранул при окомковании и последующей автоклавной обработке. После механической активации и гидратации шихта перед окомкованием подвергается обработке постоянным магнитным полем. Система намагничивания, расположенная на конце конвейера, подающего шихту на окомкователь, представляет группу из восьми ферритно-бариевых магнитов, попарно расположенных под конвейером на участке длиной 4,8 м. Длина магнитов соответствует ширине конвейера (800 мм) при ширине полюса 85 мм. Напряженность магнитного поля над полюсами (на поверхности конвейера) равняется 64–80 кА/м. Намагничивание привело к улучшению комкуемости шихты, уменьшению пористости и влажности окатышей-сырцов и, как следствие, к снижению истираемости автоклавированных окатышей.

В качестве добавок в шихту, увеличивающих степень усвоения извести при автоклавной обработке, оказалось возможным использовать гравитационно-магнитный концентрат (ГМК), хвосты гравитационно-магнитного обогащения (ГМО), циклонную пыль печи ступенчато-взвешенного состояния (СВС) ЛисГОКа. Химический состав их приведен в приложении I, строки 45–48. Предварительные лабораторные

исследования показали, что все добавки примерно равноценны по достигаемому эффекту. В частности, 5–10 % ГМК, 3 % хвостов ГМО, 5–10 % циклонной пыли повышали прочность окатышей до 1000 Н (количество вносимого ими кремнезема составляло 0,6–2,0 %). По технологическим соображениям предпочтение отдали сухой циклонной пыли, требовавшей лишь доизмельчения (с 65 до 90 % кл. -74 мкм). С октября 1981 г по апрель 1985 г добавки циклонной пыли в шихту использовали регулярно (Производство..., 1983, №4).

После оптимизации параметров производства окатышей на основании статистической обработки полученных результатов в апреле 1982 — июне 1983 гг. с использованием 8–9 % извести и 6–8 % циклонной пыли получена партия окатышей массой около 60 тыс. т (табл. 11.2). Химсостав их дан в приложении 1, строка 55.

Рассмотренная выше схема подготовки шихты, совместно разработанная институтом «Уралмеханобр», ВГУ и ЛисГОКом, была применена и для наработки партии рудоугольных окатышей с добавлением циклонной пыли (апрель—декабрь 1984 г., масса 45 тыс. т, состав см. в приложении 1, строка 33). Уголь Красногорского разреза Кузбасса (5 % от массы шихты) измельчали до 98 % кл. -0,3 мм (состав, %: 13,1 V^a; 1,13 W^a; 68,7 C; 23,3 A^a). Техничко-экономические показатели производства этой партии (табл. 11.2) в целом соответствовали уровню производства предыдущей. Выполненная нами статистическая обработка результатов испытаний показала, что углерод снижал прочность окатышей (70 Н на 1 % C). Это меньше, чем по лабораторным исследованиям (снижение прочности на сжатие с 900 до 420 Н при 5 % угля) и объясняется пониженной пористостью окатышей опытно-промышленной установки (см. подробнее раздел 5.3).

В апреле — мае 1985 г. с аналогичными показателями получено еще около 10 тыс. т рудоугольных окатышей с применением ГМК взамен циклонной пыли. Качество окатышей было близким.

Оценка металлургических свойств рудоугольных окатышей при восстановительно-тепловой обработке (ГОСТ 19575-74) показала их высокое качество. Прочность при восстановлении составила 90,8–92,2 %, а на истирание 0,1–0,4 % при степени восстановления 41,0–51,7 %. Прочность при сжатии восстановленных окатышей достигала 96–163 % от исходной. Изменение степени измельчения угля (содержание класса < 74 мкм от 43,4 до 84,0 %) не повлияло на термостойкость и восстановимость окатышей (Лотош..., 1987, №12).

Таблица 11.2

Показатели работы опытно-промышленной установки
при производстве автоклавированных окатышей

Технологические показатели	Без угля	С углем
Концентрат:		
влажность, %	11,0	11,2
кл. -74 мкм, %	91,6	90,2
содержание железа, %	61,7	61,8
содержание FeO, %	30,0	26,9
активность извести, %	82,6	80,6
кл. -0,1 мм в извести, %	89,9	85,1 ¹⁾
активность шихты, %	6,65	6,1
влажность шихты, %	6,2	6,7
прочность окатышей-сырцов, Н	111	145
влажность сырцов, %	6,9	6,9
Прочность автоклавированных окатышей:		
на сжатие, Н	1170	1250
на истирание (ГОСТ 15137-77), %	6,6	5,5
на удар (ГОСТ 15137-77), %	91,6	93,2
содержание кл. 5-0 мм, %	1,5	2,0
Расход на 1 т окатышей:		
условного топлива, кг	15	13
электроэнергии, кВт·ч ²⁾	22	18
воды технической, м ³	3,4	3,0
содержание железа в окатышах, %	53,3	51,2
Выпущено окатышей, тыс. т	60	55
Примечания: ¹⁾ кл. -0,08 мм; ²⁾ лучшие среднемесячные показатели		

Перечисленные выше особенности подготовки шихты на известковой связке выделяют ее из всех ранее известных вариантов (А. с. 551900, СССР; Елисеев..., Pat. №2456102; Pat. 4093448, USA; The production..., Pat. 1463477, England; Mathias...) как более простую и экономичную.

11.2.3. Металлургические свойства окускованного сырья и результаты плавов

Металлургические свойства автоклавированных окатышей в принципе аналогичны свойствам окатышей нормального и ускоренного твердения,

что объясняется близостью состава новообразований, возникающих при гидратации портландцементной связки и гидротермальной обработке известково-песчаных смесей (подробнее о новообразованиях см. гл. 3 и 4).

Рассмотрим физико-механические свойства окатышей.

Автоклавированные окатыши при надлежащей прочности на сжатие обладают высокими механическими свойствами. Истираемость их, определенная по выходу фракции $-0,6$ мм в стандартном барабане, составила 4–6 % (Thaning..., 1971). Испытания в этом барабане близки к методу определения механической прочности окатышей по ГОСТ 15137-69, т.е. по истираемости запаренные образцы не уступают обожженным окатышам.

Из физических характеристик окатышей изучена их пористость (Манчинский..., 1971; Манчинский..., 1972). В исследованиях использовали метод ртутной порометрии (Плаченков...) Параллельно была изучена пористая структура обожженных промышленных окатышей Соколовско-Сорбайского горно-обогатительного комбината (ССГОКа).

Автоклавированные окатыши из дегидратированного гравитационно-магнитного концентрата Лисаковского месторождения имели наибольший в сравнении с другими образцами объем пор, распределенный в основном в диапазоне от 10000 до 48 Å. Значительная доля общего объема приходилась на мелкие поры радиусом менее 5000 Å. У окатышей, упрочненных обжигом, практически не было пор менее 5000 Å, вследствие чего общая поверхность пор у них во много раз меньше, чем у автоклавированных.

С пористостью окатышей связана такая важная характеристика, как восстановимость. Следует учитывать, что в восстановлении принимает участие только часть внутренней поверхности, приходящаяся на сравнительно крупные поры радиусом более 200–300 Å. С уменьшением размеров пор резко возрастает диффузионное сопротивление движению газов (Манчинский..., 1963; Шкодин). Тем не менее развитая внутренняя поверхность автоклавированных образцов обуславливает их более высокую в сравнении с обжиговыми окатышами восстановимость, что подтверждают приведенные ниже данные (Манчинский..., 1971). Перед опытом окатыши прокаливали в токе гелия при 800 °С до полного удаления летучих, восстановление вели в токе водорода при 750 °С.

Окатыши	Степень восстановления за 60 мин, %
Из гравитационно-магнитного концентрата ($d = 16-17$ мм)	79,0
Из дегидратированного	75,5
Обжиговые ССГОКа (8–10 мм)	65,2

Из этих данных следует, что степень восстановления автоклавированных окатышей выше даже при больших размерах.

Аналогичные результаты получены и при восстановлении в газовой смеси, состоящей из 30 % CO, 10 % CO₂, 60 % N₂ при 800 °C. Восстановимость автоклавированных окатышей из дегидратированного и негидратированного гравитационно-магнитных лисаковских концентратов, а также обожженных окатышей ЦГОКа и ССГКа за 50 мин составила 14,3; 18,1; 13,1 и 7-12 %. Эти результаты коррелируют с данными, свидетельствующими, что восстановление окатышей из магнетитового и гематитового концентратов до вюститита в токе водорода происходит заметно быстрее, чем в окиси углерода (Thaning, 1971). При восстановлении окисью углерода при 800–950 °C иногда наблюдали образование длинных, тонких, нитеобразных волокон или «усов» металлического железа.

Лучшая восстановимость безобжиговых окатышей по сравнению с обжиговыми была обнаружена и ранее (Похвиснев...) Окатыши диаметром 17–18 мм, состоящие из 88 % гаринского магнетитового концентрата и 12 % извести-пушонки, исследовали на восстановимость при 800 °C в атмосфере водорода. Образцы предварительно прокаливали до постоянного веса в токе азота. Восстановимость через 25–30 мин составила соответственно 88 и 96 % и оказалась сопоставимой с восстановимостью окисленных обожженных окатышей, состоящих преимущественно из гематита.

На рис. 11.6 представлены результаты оценки восстановимости окатышей, определенной в ходе опытов по оценке разбухания (Thaning, 1971). Магнетитовые окатыши на известковой связке быстрее восстанавливались при 1000 °C, когда они имели минимальное разбухание.

Максимальная скорость восстановления магнетитовых окатышей на портландцементной связке зафиксирована при 950 °C. Из обожженных окатышей наибольшую восстановимость имели образцы с высоким содержанием кремнезема, но и они по этому показателю уступали безобжиговым.

Изменение физико-механических характеристик и состава новообразований в окатышах при нагревании изучены наиболее полно. Эти изменения обусловлены превращениями в новообразованиях, связанными с температурой нагревания и составом газовой смеси.

При нагревании окатышей на известковой связке в нейтральной атмосфере наблюдали три стадии их дегидратации. Первая стадия при температуре около 200 °C соответствовала испарению свободной и капиллярной влаги, вторая (400 °C) обусловлена, по-видимому, удалением цеолитной воды из тоберморитового геля. Вода, удаленная при 500–750 °C, обычно представлена кристаллизационной влагой и во-

дой, содержащейся в гидроокиси кальция. До 600°C масса окатышей оставалась почти постоянной и понижалась на 2–3 % лишь при подъеме температуры до 1000°C (Goksel...). Большая часть влаги удалялась при температуре до 500°C . Это значит, что в доменной печи вся гидратная влага окатышей будет выделяться в верхней части шахты с использованием тепла отходящих газов без повышения удельного расхода кокса (Манчинский..., 1972).

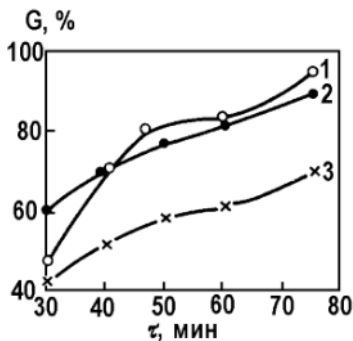


Рис. 11.6. Восстановимость G различных типов окатышей (Thaning, 1971)

1 — безобжиговые магнетитовые на известковой связке при 1000°C ; 2 — то же, на цементной связке при 950°C ; 3 — обожженные с высоким содержанием кремнезема

Рентгеновский анализ окатышей на известковой связке, прокаленных в азоте при 1000°C , показал, что гидратные новообразования исчезли и появились другие. Частичное возникновение шлаковой фазы обнаружено при температуре около 900°C в нейтральной и восстановительной атмосфере у окатышей как с портландцементной, так и с известковой связкой. При 1100°C уже примерно 20–30 % связки ошлаковано. Шлаковая фаза первоначально возникала вокруг больших частиц породы, а затем, по мере растворения их, проникала в окружающую область.

Изменение прочности при нагревании изучено на окатышах различного минералогического состава.

На рис. 11.7 представлено изменение прочности магнетитовых окатышей. До 300°C прочность лабораторных окатышей повышалась, очевидно, за счет кристаллизации и высыхания гелевидной связки. При температуре около 400 – 500°C их прочность снижалась, что вызывалось удалением воды из гидроокиси и гидросиликатов кальция. Затем следовали повторное повышение прочности окатышей, обусловленное развитием процессов усадки, и повторный спад, связанный с процессом восстановления окатышей и их размягчением. При нагревании окатышей полупромышленной установки сброс прочности при 400 – 500°C не зафиксирован.

Ленинградским политехническим институтом изучена прочность окатышей из лисаковских железорудных концентратов при температурах опыта (Манчинский..., 1971; Манчинский..., 1972). Разрушение гранул проводили после их предварительной 15-минутной выдержки.

Для сравнительной оценки параллельно обследовали обжиговые окатыши Соколовско-Сорбайского горно-металлургического комбината (ССГОКа) (рис. 11.8).

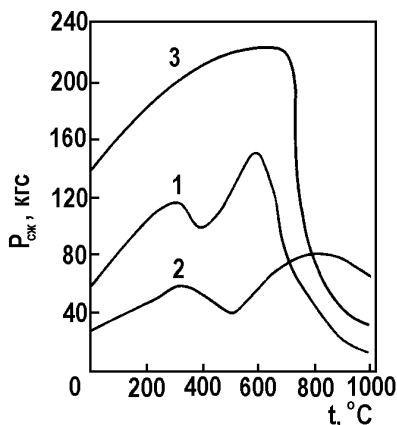


Рис. 11.7. Прочность магнетитовых безобжиговых окатышей на известковой связке (Thaning, 1971)

1, 3 — в точке CO ; 2 — в азоте; 1, 2 — лабораторные окатыши; 3 — полупромышленные

Изменение прочности окатышей оказалось непосредственно зависящим от физико-химических превращений в новообразованиях и рудной части окатышей. Некоторое представление об этих превращениях дает табл. 11.3.

Таблица 11.3

Количество паров воды и углекислого газа, выделяющихся из автоклавированных окатышей в нейтральной атмосфере, абс. %
(Манчинский..., 1972)

t, °C	Гравитационно-магнитный лисаковский концентрат + 12 % извести		То же, дегидратированный концентрат	
	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂
130	2,2	0	0,6	0
280	7,8	0	1,9	0
450	11,3	0,5	2,2	0
600	11,8	1,0	3,3	0,2
750	12,2	2,8	3,4	1,8
900	12,2	3,9	3,4	2,3

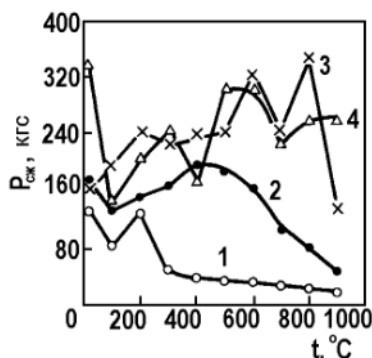


Рис. 11.8. Прочность окатышей в окислительной атмосфере при различных температурах (Манчинский..., 1971)

1 — 88 % лисаковского гравитационно-магнитного концентрата + 12 % извести ($d_{\text{окат}} = 18\text{--}20$ мм); 2 — то же, дегидратированный концентрат ($d_{\text{окат}} = 17\text{--}20$ мм); 3 — окатыши ССГОКа ($d = 10\text{--}13$ мм); 4 — окатыши ЦГОКа ($d = 10\text{--}13$ мм)

окатышей из дегидратированного материала (рис. 11.8, кривая 2) соответствует обычным представлениям о характере изменения прочности безобжиговых железорудных окатышей при нагревании.

Результаты испытаний окатышей в восстановительной среде (атмосфере водорода) представлены ниже (в числителе — прочность, кгс/окатыш; в знаменателе — степень восстановления, достигнутая в течение 1 ч (Манчинский..., 1971; Манчинский... 1972):

Окатыши	t, °C	
	600	800
Автоклавированные из гравитационно-магнитного концентрата	18/53,9	11,5/71,5
То же, из дегидратированного концентрата	130/26,1	130/55,6
ССГОКа	181/45,0	225/70,0
ЦГОКа	139/39,6	90/52,5

Видно, что прочность всех окатышей при одинаковой температуре в восстановительной среде ниже, чем в нейтральной.

Понижение прочности гранул из лисаковских гравитационно-магнитных концентратов (рис. 11.8, кривая 1) при нагревании до 100 °C связано с потерей свободной влаги, интенсивное испарение которой происходит при 100—130 °C. Повышение прочности при подъеме температуры от 100 до 200 °C обусловлено уплотнением гидросиликатной связки в результате интенсивного высыхания геля. Резкое снижение прочности при нагревании выше 200 °C вызвано удалением химически связанной воды из гидратированных окислов железа и возникновением новой твердой фазы, что приводит к нарушению сплошности структуры цементной связки.

Изменение прочности ока-

При температуре опыта исследована также прочность углеродсодержащих окатышей (Якубцинер..., 1974). Шихта состояла из 90 % дегидратированного ГМК, 10 % извести и 5–10 % угля (20 % летучих) или коксика (1,6 % летучих). Были получены следующие результаты (кгс/окатыш) (табл. 11.4).

Таблица 11.4

Изменение прочности рудугольных окатышей при нагревании в различных средах

Содержание топлива, %	Нейтральная среда при t, °C			Восстановительная среда (водород) при t, °C	
	20	600	800	600	800
5	153/183	57/133	50/61	47/95	27/57
10	96/188	64/184	42/125	32/70	20/56
В числителе — прочность с углем, в знаменателе — с коксиком					

Как видно, введение угля снижает прочность окатышей, но характер ее изменения в окислительной и восстановительной среде сохраняется.

Таким образом, определение прочности окатышей при температуре опыта показало, что гранулы, содержащие значительное количество летучих, воды и углекислого газа, в большей степени подвергаются разрушению при нагревании.

Разбухание окатышей существенно зависело от их минералогического состава, типа связки, состава газовой фазы и температуры. Окатыши из магнетитового концентрата на известковой связке при нагревании в окиси углерода максимально (на 20–25 %) разбухали при 900–1100 °C на стадии восстановления от вюстита до железа. В токе водорода разбухания не наблюдали на всех стадиях восстановления. В отдельных случаях восстановления окисью углерода при температурах ниже 800 °C найдены волокнистые выделения металлического железа, имеющего очень пористую структуру, что обуславливало высокое разбухание окатышей, достигавшее иногда 100 %. Это аномальное разбухание происходило только в узком интервале температур порядка 25–50 °C (Thanning, 1971).

В окатышах из гематитового концентрата разбухание зафиксировано уже на начальной стадии восстановления. Восстановление при 1000 °C до вюстита в токе окиси углерода приводило к разбуханию на 5–15 %. При дальнейшем восстановлении увеличение объема достигало 50 %. Разбухание в водороде наблюдали лишь при восстановлении от вюстита, а при восстановлении от вюстита до железа заметных из-

менений объема частиц не было. Общая величина разбухания не превышала 15–17 %.

Изменение объема окатышей (в %) на известковой связке из лисаковских концентратов в газовой смеси, содержащей, %: 20–40 CO, 0–20 CO₂ и 60 N₂, представлено ниже (Манчинский..., 1971:

Окатыши	t, °C				
	600	800	1000	1100	1200
Из дегидратированного концентрата	+0,2	+3,4	+8,4	–5,6	–10,0
Из негидратированного концентрата	0,0	+0,4	+2,5	–10,0	–18,0

Как видно, разбухание гидрогетитовых окатышей даже в газовой смеси, содержащей окись углерода, оказалось незначительным. Напротив, при 1100 и 1200 °C объем окатышей уменьшался из-за спекания и частичного расплавления.

Окатыши на портландцементной связке при всех температурах восстановления разбухали не более чем на 18 %. Для сравнения отметим, что обожженные окатыши с добавкой 1 % Ca(OH)₂ в процессе восстановления при 900 и 1000 °C имели максимальное разбухание соответственно 40 и более 80 %. При низком содержании кремнезема они при восстановлении разбухали наиболее сильно, что сопровождалось их растрескиванием.

Степень механического разрушения окатышей при восстановлении незначительна. Испытания по методу Линдера показали, что автоклавированные окатыши из дегидратированного гравитационно-магнитного концентрата Лисаковского месторождения имеют степень истирания (кл. -1,0 мм) 0,5 %, а прочность на удар (кл. +5 мм) составляет 99,5 %. У обожженных окатышей ССГОКа эти показатели были соответственно равны 29,5 и 48,6 % (Мовсеян...)

При испытаниях методом Бургхардта после восстановления на 80 % перепад давления в слое окатышей составлял всего 4,0–4,5 мм вод. ст. Обжиговые окатыши, имеющие этот показатель на уровне ниже 15 мм вод. ст., считаются вполне пригодными для доменной плавки.

Испытания окатышей из концентратов КМА и лисаковских, выполненные методом вертикального зондирования, показали, что степень их разрушения в верхней части доменной печи близка к нулю (Кудинов...)

Автоклавированные окатыши хорошо противостоят атмосферным воздействиям, однако их прочность на сжатие после цикла замораживание-размораживание снизилась с 260–535 до 210–400 кгс (Производство..., 1976, №5). Не привели к разрушению кипячение окатышей в воде в течение 5 ч и их последующая выдержка в естествен-

ных условиях в течение 4,5 мес. в зимний и весенний периоды (Goksel...) После 1,5–2 лет хранения прочность окатышей возросла на 50–100 кгс (Мовсесян...; Манчинский..., 1972), очевидно, вследствие их карбонизации.

Таким образом, металлургические свойства автоклавированных окатышей по лабораторной оценке не хуже, чем окатышей нормального или ускоренного твердения. Однако окончательная оценка этому виду сырья может быть дана только после проведения доменных плавов.

Полученные по одностадийной схеме подготовки шихты партии автоклавированных окатышей с добавками циклонной пыли и ГМК в 1983–1985 гг. проплавлены на Карагандинском металлургическом комбинате. Были испытаны две опытные партии автоклавированных окатышей массой 50 и 60 тыс. т. Окатыши содержали 52,9 % Fe при $\text{CaO/SiO}_2 = 1,72$ и 1,26, $P_{\text{сж}}$ составило соответственно 490 и 1059 Н/окатыш, а сопротивление истираемости по ГОСТ 15137-77 – соответственно 23 и 5,8 %. Окатыши первой партии сильно разрушались при транспортировке (конвейерный тракт шихтоподачи $L = 2350$ м), а второй – транспортировались удовлетворительно. Окатыши проплавили в доменных печах объемом 3200 и 2700 м³ при содержании в шихте окатышей соответственно 19,6 и 36,8 %. Результаты плавки: ход печи удовлетворительный, сход шихты сравнительно ровный, тепловое состояние печи достаточно стабильное. Содержание Fe в шихте возросло на 0,94 %. Фактически производительность печи возросла на 1,09 %, расход топлива снизился на 0,8 %. Содержание кремния в чугуне было на уровне базового, а серы – намного ниже (0,017 % против 0,024 %) (Опытные...; Испытания...)

Партию рудогольных окатышей проплавили в доменной печи №4 объемом 3200 м³ Карагандинского металлургического комбината. При транспортировке от вагоноопрокидывателя до бункера доменного цеха содержание мелочи (фракция <5 мм) в окатышах увеличилось с 3,1 до 6,2 %, в скиповых окатышах (после отсева мелочи) оно составило 4,4 %. Проплавлено 46,5 тыс. т окатышей при среднем содержании их 32,6 % в шихте за опытный период продолжительностью 11 сут. Расход кокса сократился на 1,63 %, следовательно, коэффициент замены углерода кокса углеродом окатышей составил 40 %, что соответствует, очевидно, высокой зольности использованного угля.

11.3. Рудные материалы и пыли ферросплавного производства

С мая 1975 г. процесс КОБО применяется для окомкования мелкой хромитовой руды на ферросплавном заводе в Трольхеттане (Швеция). Схема фабрики состоит в следующем (Автоклавный..., 1975; Doughty). Руду измельчают в стержневой мельнице до 100 % фракции -0,5 мм, после чего 1/3 этой руды направляют в шаровую мельницу для получения 80 % фракции -0,05 мм. Измельченную руду загружают в бункер, откуда подают на смешение с гашеной известью и кремнистым материалом и увлажняют. В качестве кремнистого материала используют пыль фильтров, установленных за печами для выплавки силикохрома. Расход извести и пыли составляет по 3 %. Из смесителя шихта поступает в тарельчатый гранулятор диаметром 3,6 м с высотой борта 1,2 м, что значительно больше, чем у стандартных грануляторов. Частота вращения гранулятора составляет 7 об/мин, время пребывания в нем окатышей равно 20 мин. Окатыши размерами не более 20 мм роликовым укладчиком со щелями шириной 8 мм подают на сушку, а мелочь (2 %) составляет рециркуляционную нагрузку. После сушки окатыши влажностью примерно 5 % идут на автоклавную обработку при давлении 17 атм и температуре около 205 °С в течение 8 ч. Окатыши используют при выплавке феррохрома. Оборудование фабрики рассчитано на производство 150 тыс. т окатышей в год.

В составе затрат на производство 1 т окатышей доля электроэнергии составляет около 10 %, мазута — 32 %, извести — 37 % (кремнистая добавка бесплатна). Фабрика отличается высокой степенью автоматизации, что позволяет управлять ею двум операторам в смену. Кроме них, в дневную смену выходят один инженер, один мастер и один ремонтник (Doughty).

Разработанная Уралмеханобром по технологии ВГУ схема производства окатышей из обжиг-магнитного концентрата с известковой связкой (гл. 11.2.2) пригодна также для производства окатышей из хромовых и марганцевых руд.

На опытно-промышленной фабрике Лисаковского ГОКа в 1985—1986 гг. получено около 6 тыс. т хромовых окатышей с 20 % извести (Разработка...; Испытание...) Их транспортировка на Челябинский электрометаллургический комбинат по его трактам шихтоподачи и прокалка в трубчатой печи при 800 °С перед плавкой на низкоуглеродистый феррохром выявили незначительное разрушение окатышей. Кроме того, снизился удельный расход топлива на прокалку шихты, при электроплавке уменьшились пылевывос и расход электроэнергии, по-

высилась производительность. Одновременно существенно возрос выброс шестивалентного хрома в атмосферу и значительно увеличилось его содержание в пыли отходящих газов обжиговой печи, поэтому хромито-известковые окатыши не были рекомендованы к промышленному освоению.

Дальнейшего повышения прочностных характеристик окатышей и их металлургической ценности достигли при снижении расхода извести и введении в шихту активных кремнеземсодержащих добавок (Производство..., 1989; Получение...), в качестве которых по предложению ВГУ использовали опоку — вскрышную породу бокситового рудника Октябрьского рудоуправления г. Лисаковска, содержащую порядка 70 % оксида кремния. Обычное содержание компонентов вяжущего в шихте составляло: известь 2–3 %, опока 5–6 %. В июне–ноябре 1986 г. на Серовский завод ферросплавов (СЗФ) отгружено 6200 т окатышей с количеством мелочи 2,21 %, прочностью на сжатие 920 Н и истиранием по ГОСТ 15137-77 равным 9,7 %. Более высокие по качеству окатыши производили в 1987–89 гг. для Ермаковского завода ферросплавов (ЕЗФ). Они имели прочность на сжатие 1050 Н и более при истирании их по ГОСТ 15337-77 на уровне 3,5 %. Плавки на высокоуглеродистый феррохром показали, что при транспортировке до печи окатыши разрушались меньше, чем кусковая руда. При их доле в рудной части 33 % выход феррохрома марки ФХ 800 на СФЗ и ЕФЗ составил 77 и 51,8 % по сравнению с 51,5 и 29,9 % на обычной шихте. Содержание оксида кальция в шлаке возросло с 0,5–1,0 до 2,9–3,5 %, что способствовало разжижению последнего и извлечению королек в сплав, облегчило обслуживание печей, привело к прекращению зависания шихты и ее выбросов, обвалов, стабилизировало давление газа в подсудовом пространстве (Получение...)

Нами взамен кремнеземсодержащей добавки в качестве компонента вяжущего предложено использовать глиноземистую добавку (А. с. 1437406, СССР; Производство..., 1990). Промышленные испытания показали, что замена опоки бокситовой рудой Октябрьского рудоуправления при равных прочностных характеристиках улучшает комкуемость шихты и разгрузку окатышей. Наряду с этим в соответствии с данными работы (Выплавка...) при плавке глиноземсодержащих шихт на высокоуглеродистый феррохром следует ожидать повышения производительности печи и извлечения хрома в сплав, сокращения расхода электроэнергии, что объясняется снижением растворимости Cr_2O_3 в шлаках, содержащих оксид алюминия (Морита...)

На опытно-промышленной установке Лисаковского ГОКа в 1987–1988 гг. выпущены две партии автоклавированных окатышей из марганцевого концентрата 1 сорта Никопольского месторождения, причем

в 1987 г. получено около 2 тыс. т окатышей. Концентрат с содержанием марганца 39,7 % и влажностью 5,1 % измельчали до 87,0–91,1 % фракции -74 мкм, а известь с активностью 85,4 % — до 87 % фракции -0,08 мм. Шихту с содержанием извести 15,3 % смешивали в двухвальном смесителе, затем механически активировали в стержневой мельнице, добавляли воду и окомковывали на чашевом грануляторе 5,5 м. Окатыши автоклавируют по режиму: 1,5–2,0 ч подъем давления пара до 1,3 МПа + 2 ч изотермической выдержки (191 °С) + 0,5 ч сброс давления пара. Окатыши-сырцы диаметром 13,3 мм имели влажность 13,5 %, прочность 96 Н, которая после автоклавной обработки достигала 810 Н. Результаты плавки на Никопольском заводе ферросплавов не опубликованы, однако судя по а. с. 1520129, СССР, их применение в шихте для выплавки высокоуглеродистого ферромарганца в количестве 30–70 % повышает извлечение марганца, прочность и паровлагоустойчивость выше, чем у неофлюсованных марганецсодержащих материалов.

Схема, разработанная Уралмеханобром, превосходит процесс КО-БО по технико-экономическим показателям, т.к. при равной прочности окатышей исключает подсушку окатышей-сырцов, предусматривает меньшее давление пара и продолжительность автоклавной обработки. Это достигается более совершенной схемой подготовки шихты, включающей механическую активацию ее компонентов, совмещенную со стадией гидратации извести, что позволяет повысить реакционную способность шихты за счет активации ее компонентов, использование свежезагашенной высокодисперсной извести.

На Актюбинском ферросплавном заводе с 1997 г. работает цех брикетирования хромовой руды, который выпускает 4 тыс. т брикетов ежемесячно (Гриненко...) Шихта (85 % мелочи хромитовой руды кл. 0-6 мм, 10 % пыли газоочистки от выплавки Fe-Cr-углеродистого, 5 % воды) брикетируется на трех револьверных прессах СМС-152А. Брикет выдерживают не менее 16 ч до автоклавирования. Автоклавная обработка ведется при 180–200 °С и давлении 0,9–1,0 МПа в течение 4–5 ч. Прочность брикетов после автоклавирования достигает 10–11 МПа. Размеры брикетов 250 x 120 x 85 мм, масса 7–9 кг. Содержание оксида хрома 46–47 %.

В 1999 г. были проведены испытания партии автоклавированных брикетов массой 1100 т. Показатели плавки (обычная шихта / брикеты): производительность печи — 80,9/91,6 т/сут.; выплавка хрома — 160,2/249 т; извлечение Cr — 76,8/83,8; электроэнергия, квт·ч/т — 3797/3400. Ход печи: отсутствует выброс шихты, колошник «садится» полностью с равномерным выделением газа; нагрузка на электродах устойчивая (Гриненко...)

11.4. Медные сульфидные шихты

Как показывает опыт, применение агломерации для окускования мелких сульфидных руд и концентратов нецелесообразно, поскольку получается относительно низкий выход товарного продукта (50–70 %), теряется сера и тепло от окисления сульфидов, требуется повышенный расход углеродистого топлива при последующей шахтной плавке агломерата (Ушаков..., 1962).

Значительно более перспективным оказалось брикетирование этих материалов с добавлением гашеной извести и активных кремнеземистых материалов и последующей обработкой изделий в автоклаве.

С 1950 г. по технологии, разработанной институтом «Гинцветмет», в нашей стране на Медногорском медно-серном комбинате (ММСК) действует промышленная фабрика по производству автоклавных брикетов (Смирнов, 1964). В качестве связующего используют гашеную известь и измельченный трепел (аморфный природный кремнезем с содержанием SiO_2 70–95 %). Основные операции этой, так называемой силикатной, схемы в первоначальном варианте представлены на рис. 11.9.

Рудное сырье подвергают грохочению и дроблению до -8 мм. Известь измельчают в шаровой мельнице до -0,3 мм. Трепел дробят до -70 мм и измельчают до -0,5 мм в шахтной молотковой мельнице, где одновременно его подсушивают горячими дымовыми газами до содержания влаги 5–6 %. Сухой молотый трепел уносится струей газов в циклоны и там улавливается. Шихта содержит 80–84 % рудного сырья (руды, возврата после грохочения готовых брикетов и пыли), 6–8 % трепела, 5–6 % извести. Смешение шихты и одновременно гашение извести производят в течение 45–60 мин в гасильных вращающихся барабанах периодического действия под давлением пара 1–2 ати.

Подготовленную шихту доувлажняют до 6–7 %, разминают на бегунах и брикетируют под давлением 350–450 кгс/см², получая цилиндры диаметром 100 мм и высотой 70 мм. Сырые брикеты укладывают на поддоны вагонеток и направляют в автоклавы, где их запаривают при давлении 8 ати в течение 5–6 ч. После запаривания вагонетки с брикетами остывают 3–4 ч и теряют часть влаги. Готовые брикеты с влажностью 3–6 % имеют следующие физические характеристики: водопоглощение 14–16 %, объемный вес 2,51–2,57 г/см³, пористость 36–38 %, прочность 180–200 кгс/см² (Смирнов, 1964). На 1 т брикетов расходуется 10 кВт·ч электроэнергии и 0,17 т пара.

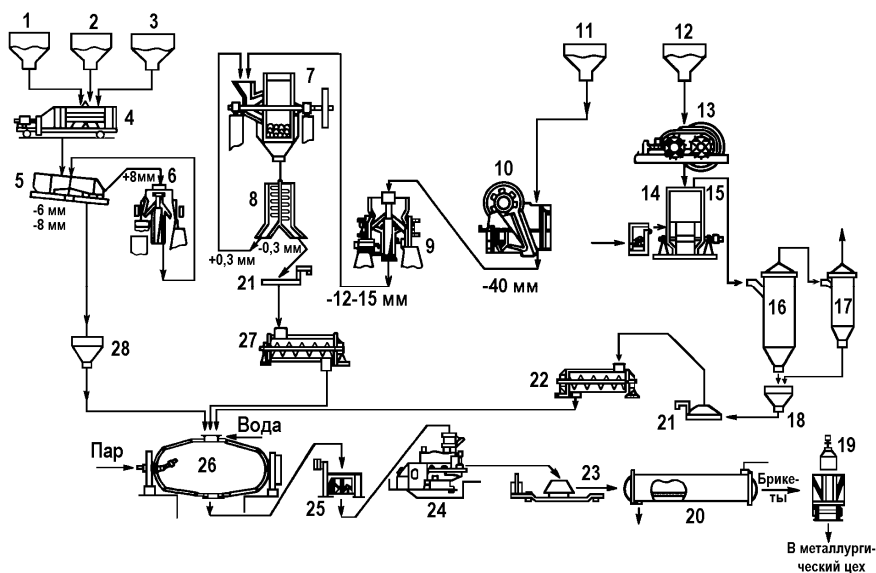


Рис. 11.9. Схема брикетирования мелкой руды на брикетной фабрике (Смирнов, 1964)

1 — рудная мелочь; 2 — брикетные отходы; 3 — газовая пыль; 4 — лопастной питатель; 5 — грохот; 6, 9 — конусная дробилка; 7 — шаровая мельница; 8 — сепаратор; 10 — щековая дробилка; 11 — бункер извести; 12 — бункер трепела; 13 — двухвалковая дробилка; 14 — топка; 15 — шахтная мельница; 16 — циклон грубой очистки; 17 — циклон тонкой очистки; 18, 28 — бункер; 19 — вагон; 20 — автоклав; 21 — весы; 22, 27 — шнековый питатель; 23 — электролафет; 24 — пресс; 25 — бегуны; 26 — смесительный барабан

Институт «Гинцветмет» изучил основные факторы, влияющие на качество запариваемых брикетов (Ушаков..., 1962). Объектами исследования были мелкая медная сульфидная руда (крупность $+0,25$ мм) и медные концентраты (крупность более 85 % класса $-0,05$ мм). Оказалось, что общие закономерности, присущие упрочнению известково-песчаных изделий, проявляются и при упрочнении рудных брикетов.

Исследования на руде показали, что имеется определенное оптимальное соотношение между известью и кремнеземистой добавкой, обеспечивающее максимальную прочность брикетов на сбрасывание и сжатие. Для всех шихт оно составляло 20—40 % CaO от суммы извести и кремнеземистой добавки. При содержании извести, не отвечающем оптимальному, прочность брикетов падала. Характер кривых, характеризующих

вавших прочность брикетов в зависимости от соотношения C/S , оказался примерно одинаковым как для шихт, содержащих руду, так и не включавших ее. Это позволяет считать, что в процессе гидротермальной обработки мелкая сульфидная руда существенно не влияет на процессы взаимодействия в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ (Ушаков..., 1962).

Повышение давления пара в автоклаве с 8 до 16 ати приводило к существенному сокращению продолжительности твердения. Максимальную прочность в 40 сбрасываний за 2 ч автоклавной обработки достигали на брикетах с трепелом при давлении пара 12 ати, с флотохвостами — при 14 ати, с кварцем — при 16 ати. Абсолютные значения максимальной прочности на сжатие при повышении давления с 8 до 16 ати понизились с 300–400 до 250–350 кгс/см². В ряде случаев при увеличении продолжительности автоклавной обработки наблюдались спады прочности образцов.

Одним из важнейших факторов ускорения роста прочности брикетов оказалась степень измельчения кремнеземистых добавок. В опытах с трепелом при его крупности $-0,9+0,5$ мм максимальная прочность через 4 ч запаривания при 8 ати составила 150 кгс/см², а при крупности $-0,048$ мм — 400 кгс/см².

Замена руды концентратами показала, что при наличии в них значительного количества кремнезема (17–19 %) возможно запаривание брикетов с добавлением только 4–5 % извести-пушонки, поскольку кремнезем концентрата активно участвует в создании гидросиликатной связки.

Повышение удельного давления прессования с 300 до 500 кгс/см² несколько увеличило прочность брикетов на сжатие, но не сказалось на прочности при сбрасывании. Увеличение влажности шихты с 4 до 11 % не ухудшило качества запаренных брикетов.

В технологическую схему упрочнения брикетов предлагается ввести стадию механической активации в вибромельницах (Ушаков..., 1976). В лабораторных условиях установлено, что совместное измельчение извести и трепела до удельной поверхности 13000–15000 см²/г против 2500–4000 см²/г по существующей технологии позволяет сократить расход добавок на 20–30 %, снизить продолжительность запарки с 8 до 2 ч при давлении 8 ати, а при давлении пара 12 ати — до 1 ч.

Результаты промышленных испытаний подтвердили закономерности, установленные в лабораторных условиях. На активированной шихте, содержащей 20–30 % концентрата и 11–12 % связующего (остальное — рудная мелочь), прочность брикетов на сжатие повысилась примерно на 60 % и составила 230–330 кгс/см². Достаточно прочные брикеты (до 230 кгс/см²) получены и при увеличении доли концентрата в шихте до 40–50 и даже до 70–80 %. На обычной шихте

этого добиться не удавалось. При приблизительно одинаковой прочности применение активированной шихты позволяло снизить расход связующего минимум на 30 % и сократить продолжительность автоклавной обработки с 8 до 2 ч.

Технология брикетирования с последующим автоклавным упрочнением опробована также на никелевых рудах Уфалейского района. При гидротермальной обработке в течение 2 ч (давление пара 12 атм) прочность брикетов составила 130–200 кгс/см² (Ушаков..., 1974). После проковки при 600 °С прочность брикетов возросла. Однако обращает на себя внимание тот факт, что для получения удовлетворительных результатов необходимо было высокое давление прессования (1000 кгс/см²).

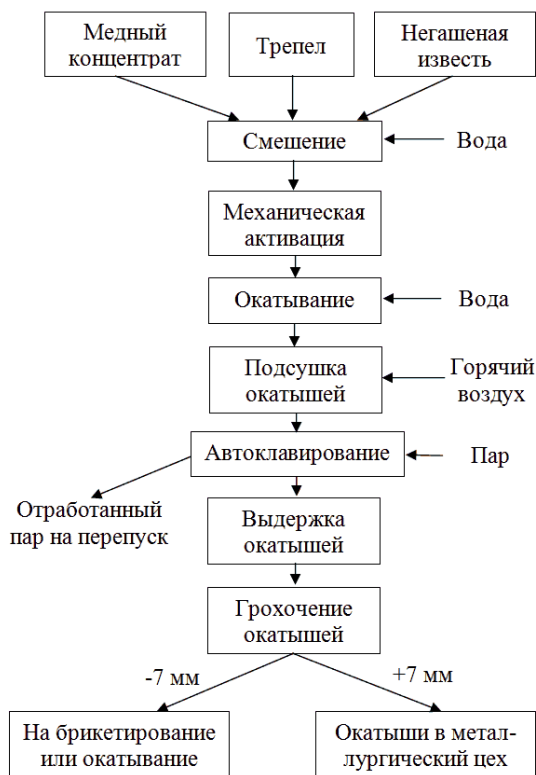


Рис. 11.10. Технологическая схема производства окатышей из медных концентратов (Скопов...)

В 1986–1989 гг. на ММСК совместно с институтом «Унипромедь» освоена технология получения окатышей из медных концентратов Гайского ГОКа и комбината «Эрдэнэт». Экспериментально установлено, что окатыши, предназначенные к плавке в шахтных печах в условиях ММСК, из-за большого количества транспортных перегрузок должны выдерживать не менее 6 падений на стальную плиту с высоты 1,5 м и иметь прочность $R_{сж}$ не менее 570 Н/окатыш. Технологическая схема производства окатышей дана на рис. 11.10 (Скопов...)

Медный концентрат, трепел и из-

весть-пушонку (после гасительного отделения фракция -10 мм, содержание активной CaO — 60–80 %) перемешивают, в смесителе увлажняют до 6–8 %, перемешивают дополнительно и механически активизируют в стержневой мельнице. Готовую шихту подают в расходный бункер барабанного окомкователя. Состав шихты: концентрат — 87–92 %, гашеная известь и трепел — по 4–6 %. Сырые окатыши (диам. 15–25 мм) загружают в контейнеры емкостью 3,5 т и помещают в автоклав. Рекомендуемые для постоянной работы параметры автоклавной обработки: выдержка при постоянном давлении 4–5 ч, давление насыщенного пара 0,6–0,8 МПа. После окончания цикла пропарки контейнеры охлаждают на воздухе 2–2,5 ч. Выход годных окатышей составляет 83–90 %. Прочность сырых окатышей 52–59 Н/окатыш, автоклавированных 670–870 Н/окатыш для концентрата Гайского ГОКа и 48–80 Н/окатыш сырых и 800–870 Н/окатыш автоклавированных для концентратов комбината «Эрдэнэт», что значительно выше уровня, установленного для условий ММСК. Химические составы компонентов шихты окатывания даны в табл. 11.5.

Таблица 11.5

Химические составы компонентов шихты окатывания, в %

Материал	Cu	Zn	Pb	Fe	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	As
Медный концентрат Гайского ГОКа	15,53	4,86	0,53	29,82	37,76	2,40	0,59	0,22	0,62	0,5
Медный концентрат комбината «Эрдэнэт»	34,42	0,30	0,44	18,78	33,0	6,2	1,13	1,18	2,22	0,4
Трепел	—	—	—	2,85	—	71,85	1,20	0,98	6,98	—

Производительность установки — 200 т окатышей в сутки. Все они перерабатываются в шахтных печах совместно с брикетированным медьсодержащим сырьем на обогащенном кислородом дутье (Скопов...).

11.5. Резюме

Резюмируя изложенное, можно заключить, что возможности использования автоклавного метода более ограничены, чем методов твердения при обычных давлениях, хотя запаривание позволяет расширить возможности выбора цементной композиции за счет смесей со скрытно-вяжущими свойствами. Основной недостаток метода состоит в периодичности процесса, что существенно усложняет организацию производства при больших мощностях современных фабрик окомкования черной металлургии, увеличивает капитальные затраты на строитель-

во. Так, при производительности фабрики железорудных автоклавированных окатышей порядка 8 млн.т/год, по данным ТЭО, выполненного институтом «Уралмеханобр», потребуется 40 автоклавов максимальных габаритов, освоенных отечественной промышленностью ($d = 3,6$ м, $l = 27$ м). При упрочнении методом ускоренного твердения для этого потребуются 4 камеры. Автоклавный способ более капиталоемок, стоимость передела окатышей и их себестоимость при этом значительно выше, чем, например, в методе ускоренного твердения (Лотош..., 1974, №6).

Применение при автоклавировании в качестве связки извести существенно ухудшает санитарно-гигиенические условия труда, усложняет и удорожает схемы подготовки шихты (дробный процесс смешения, сילосование или подсушка окатышей). Высокое избыточное давление пара требует повышенной квалификации обслуживающего персонала и соблюдения специальных мер по технике безопасности для оборудования, работающего под давлением. Качество получаемых окатышей сильно зависит от колебаний химического и минералогического составов рудной части и извести.

