

Окусование с использованием специальных цементных связок

В данной главе рассмотрены методы безобжигового окусования с более ограниченными, чем рассмотренные ранее, возможностями применения. Особенности их определяются в основном характером используемых связок, чаще всего — цементов специального назначения, которые по той или иной причине не являются столь универсальными, как связки портландцементного и известкового типов. Специальные связки могут использоваться как в рамках рассмотренных наиболее общих методов гидратационного упрочнения (нормальное и ускоренное твердение, автоклавирование), так и в специально для них разработанных способах. Особо в этом ряду стоят способы карбонизации, в которых процесс твердения обуславливается взаимодействием твердой и газообразной фаз. Часть рассмотренных технологий использовалась в промышленных масштабах ранее или подготовлена к внедрению в настоящее время, другие способы имеют ретроспективное значение и полезны при определении возможных путей дальнейшего развития безобжигового окусования.

13.1. Сушка комков на гидроокисных связках

Наиболее многочисленными в этой группе являются способы, основанные на применении гидроокисей щелочноземельных металлов (кальция и магния). Вяжущие свойства извести использованы в ряде методов.

Один из таких способов применяется для брикетирования мелкой медной сульфидной руды. Впоследствии наряду с ним был внедрен автоклавный метод (Малова). Технологическая схема брикетирования представлена на рис. 13.1.

Рудное сырье крупностью до 25 мм из приемных бункеров шихтарника транспортерами подается в барабанный грохот, после которого фракция < 6 мм направляется в рудный бункер смесительного отделения для перемешивания с известью-пушонкой. Последняя получается гашением в реакторах периодического действия, отделяется от пустой породы и направляется в аппарат Шультеза и далее на сито Бурат. Готовая пушонка мельче 2 мм идет в отдельный бункер смесительного отделения.



Рис. 13.1. Схема брикетирования сульфидной медной руды с известью (Малова)

Из бункеров рудное сырье и пушонка, увлажненные до 6–7 %, подаются в бункера под прессами для брикетирования. Брикеты поступают на склад, укладываются в штабеля, сушатся в течение 6–10 сут, а затем направляются через грохот в бункер шихтарного передела металлургического цеха. Прочность брикетов достигает 130–160 кгс/см².

Сушка окатышей из медных сульфидных концентратов на связке из гашеной извести опробована нами. Состав концентратов представлен в гл. 12, там же изложен порядок подготовки шихты к окомкованию. Окатыши-сырцы сушили при 200 °С в течение 1–2 ч. Прочность окатышей крупностью 15 мм составила 40–45 кгс и, судя по данным металлургической оценки, оказалась достаточной для условий шахтной плавки. При испытании методами Линдера и Коротича степень разрушения окатышей не превышала 5,0 %.

Применение извести для упрочнения окатышей или брикетов из железорудных материалов сушкой малоэффективно. Несколько улучшают результаты добавки к извести, из которых наиболее известны хлориды кальция (Pat. 3482964, USA) и магнезия (Auzies). Упрочнение окатышей при использовании хлористого кальция и гашеной извести происходит за счет образования гидрооксихлоридов кальция, состав которых обычно выражают в виде $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Физико-химические...) Наши исследования по окомкованию шламов доменного производства показали, что введение в шихту 20 % гашеной извести с добавлением

4 % хлористого кальция или соды позволяет после сушки при 200 °С в течение 2 ч получить окатыши диаметром 15 мм прочностью 30–35 кгс. Более эффективной оказалась добавка такого же количества хлористого аммония, позволившая поднять прочность окатышей до 50 кгс.

Способ окускования и сушки материалов на известковой связке с добавлением известняка проверен в полупромышленных масштабах. Смесь из дробленых до определенной крупности руды или окалина (30 %), а также 50 % флюса (известняка) и 20 % молотой негашеной извести после увлажнения с одновременным перемешиванием подавалась на прессование ($P = 250 \text{ кгс/см}^2$), а затем подвергалась интенсивной искусственной сушке, в процессе которой брикеты увлажнялись (Воронов...) Продолжительность сушки при 500 °С составляла 15–30 мин. Готовые брикеты имели прочность около 200 кгс/см² и выдерживали нагрев до 500–550 °С. При более высокой температуре их прочность снижалась в связи с разложением гидрата окиси кальция.

Хорошие результаты получены при упрочнении окатышей известково-нитратными вяжущими (Долганин..., 1974). Термообработка при 400 °С позволила обеспечить значения предела прочности при сжатии порядка 1600–1800 Н при 5 % CaO в шихте. Особенность вяжущих композиций $\text{Ca(OH)}_2 - \text{Ca(NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ состоит в том, что они позволяют окатывать концентрат с исходной влажностью до 15 % при одновременном понижении расхода $\text{Ca(NO}_3)_2$. Известково-нитратные суспензии с отношением $\text{Ca(OH)}_2/\text{Ca(NO}_3)_2$, равным 2, обеспечивали упрочнение окатышей в течение 1 ч.

Наряду со связками на известковой основе определенное распространение при окусковании, главным образом — отходов металлургического производства, получили связки на основе окиси магния, относящиеся к цементам воздушного твердения.

Как известно, основным компонентом магнезиальных цемента является каустический магнезит, т.е. окись магния, полученная помолом магнезита, обожженного при 700–800 °С (Волженский..., 1973). При затворении водой каустический магнезит твердеет медленно, достигая сравнительно невысокой прочности. При затворении же растворами 6-водного хлористого магния или 7-водного сернокислого магния скорость твердения резко возрастает. Для черной металлургии в качестве затворителя более перспективен хлористый магний, не содержащий серы. Прочность магнезиального цемента, затворенного водным раствором хлористого магния плотностью 1,2 г/см³, через 28 сут. твердения на воздухе составляет 300–500 кгс/см² и более. В некоторых системах, например с кварцевым песком, окись и хлорид магния за 2–6 ч создают прочность 150–800 кгс/см² (Соловьева...) Новобразованием в системе, ответственным за прочность, является в ос-

новном оксихлорид магния $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и отчасти гидрат окиси магния (Волженский..., 1973).

Из способов безобжигового окусования, предусматривающих использование магнезиальных цемента, практический интерес представляет один из наиболее ранних, известный как способ Аузиеса. В соответствии с ним к смеси руды, опилок (или коксовой пыли) и извести (или магнезии) прибавляется 10 %-й раствор хлористого магния; масса прессуется, делится на брикеты и сушится (Auzies; Журнал...) Способ опробован при окусовании колошниковой пыли.

В исследовании в качестве добавки к пыли использовали только 0,5–2,0 % хлористого магния, полагая, что имеющаяся в исходном материале окись кальция обеспечит в сочетании с затворителем необходимый процесс твердения. Брикеты после прессования разогревались. По истечении 10 ч твердение обычно заканчивалось, прочность брикетов на сжатие достигала 150 кгс/см^2 (Тюренков). В работе (Stahl...) отмечено, что упрочнение колошниковой пыли идет успешно лишь при наличии достаточного количества кислорода в массе твердеющего материала. В замкнутом сосуде твердение быстро прекращается. Впоследствии способ Аузиеса был предложен для получения окатышей (Пат. 115677, СССР).

Нами способ Аузиеса был опробован для упрочнения окатышей из железорудных материалов. В качестве связки использовали 6,0 % окиси магния марки х.ч. и 4 % 6-водного хлористого магния. Шихту перед окомкованием активировали в стержневой мельнице. После 2-часовой сушки при 200°C окатыши $d = 15 \text{ мм}$ из магнетитовых и обжиг-магнитных концентратов имели прочность порядка 100 кгс, а окатыши из доменных шламов достигали прочности 60 кгс. Прочность окатышей из качканарского концентрата через 1 сут на воздухе достигала 130 кгс.

Недостаток способа Аузиеса заключается в низкой термостойкости окатышей (см. гл. 12). С целью ее повышения нами разработан новый состав связки, состоящей из магнезиального цемента и портландцементного клинкера. Эта связка позволила в результате 2-часовой сушки при 200°C получить окатыши из качканарских магнетитовых концентратов и доменного шлама с прочностью на сжатие соответственно 115 и 75 кгс. Термостойкость их была на том же уровне, что и у обычных обжиговых окатышей.

Известны исследования по использованию для окомкования руд аналогов магнезиальных цемента, из которых наиболее перспективными для упрочнения при обычных температурах представляются хлорид-нитратные вяжущие (Долганин..., 1974; Долганин..., 1973). В магнетитовый концентрат вводили 5,0 % окиси магния, совместно измельченной с концентратом до удельной поверхности $4500 \text{ см}^2/\text{г}$ при отношении окись маг-

ния/концентрат, равном 1 : 2. Шихту окомковывали с добавлением 25–30 % раствора нитрата магния или нитрата магния и хлористого магния. Окатыши диаметром 8–12 мм после твердения в течение 1 сут достигали прочности 50–90 кгс, а через 7 сут. — 75–120 кгс и по некоторым металлургическим свойствам (истираемости, восстановимости и набухаемости) оказались лучше обжиговых окатышей.

В качестве связки используются также гидраты щелочных металлов. По способу, описанному в работе (А. с. 342905, СССР), окатыши, полученные с введением в качестве связующего 5,0 % гидроокисей щелочных металлов, сушат в две стадии: при 150–250 °С в течение 10–60 мин и при 250–400 °С с выдержкой 15–120 мин. По другому способу (Pat. 50–25881, Japan) с этой связкой брикетируют пыль конвертерных и мартеновских печей, а сушку ведут при 100–200 °С.

Из других гидроокисей известно применение гидрата закиси марганца (А. с. 576346, СССР), используемой для брикетирования марганцевых руд и концентратов. Температура сушки брикетов составляет 80–250 °С.

13.2. Метод карбонизации

Этот метод безобжигового упрочнения окатышей основан на том, что связка (кальцит) образуется при взаимодействии гидрата окиси кальция и углекислого газа.

Процесс естественного твердения извести протекает в обычных условиях на воздухе. Однако из-за малой концентрации CO_2 в воздухе (0,03 %) и образования в твердеющем материале корки CaCO_3 диффузия двуокиси углерода внутрь куска затрудняется и процесс карбонизации протекает весьма медленно. Даже при использовании газов с повышенным содержанием двуокиси углерода скорость этого процесса мала. Г.И. Дамская, Н.Ш. Беркман и Б.И. Скачков исследовали искусственную карбонизацию брикетов из мелочи медных пиритных руд, изготовленных с 6,0 % извести-пушонки (Основы..., 1961). Были использованы газы известково-обжигательных печей со средним содержанием 17 % CO_2 (на выходе из карбонизационной камеры содержалось 14,3 % CO_2). Длительность карбонизации при комнатной температуре составляла 25–30 ч, что позволяло поднять прочность брикетов примерно вдвое (с 91 до 173 кгс/см² при усилии прессования 200 кгс/см² и со 145 до 326 кгс/см² при усилии прессования 400 кгс/см²).

Для повышения скорости взаимодействия карбонизацию иногда проводят газом, обогащенным двуокисью углерода, при давлениях его, превышающих атмосферное.

В известном способе Вейса руда увлажняется известковым молоком, формируется в брикеты, которые подвергают двухстадийной обработке углекислым газом: на первой стадии — холодным под давлением, а на второй — нагретым до 90–100 °С и при нормальном давлении (Тюренков; Парфенов). Этот способ был проверен на рудах крупностью 5 мм. Использовали гашеную известь в виде теста (5,5 % в пересчете на сухую), давление брикетирования составляло 400–700 кгс/см². Брикеты вначале обрабатывали холодной углекислотой под давлением 10 ати в течение 3 ч, а затем подогретой углекислотой при 80–108 °С в течение 2–3 ч, после чего они приобретали удовлетворительную прочность (Абрамов...)

В одном из способов упрочнения окатышей обработка газами осуществляется при парциальном давлении СО₂, равном 3,5 ати (Канавец...) Однако повышение давления газов не интенсифицирует процесс взаимодействия до приемлемой степени и, кроме того, усложняет аппаратное оформление, приближая его к автоклавному.

Известен способ карбонизации, отличающийся тем, что с целью повышения механической прочности гранул 10–20 % исходного железорудного материала смешивают с флюсом в соотношении 1 : (0,3–0,5), увлажняют до содержания влаги 40–70 % и подвергают карбонизации газом с содержанием двуокси углерода 8–24 об. %, а затем окомковывают с остальной частью исходного материала (А. с. 534505, СССР)

Предложена также «высокотемпературная» карбонизация. В этом случае карбонизационная камера состоит из двух отделений: первого — для предварительной просушки брикетов нагретым воздухом (100–105 °С) до влажности не более 4–6 % и второго — для карбонизации брикетов в течение 1 ч дымовыми газами (содержание углекислоты 20–25 %) с нагреванием брикетов до 350 °С. Дымовые газы увлажняются в скруббере (Онопrienko...)

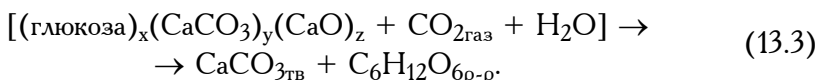
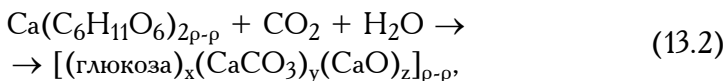
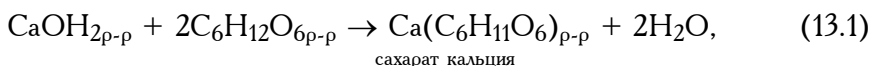
Имеется ряд вариантов совмещения процесса карбонизации с другими способами окускования, обжигом и даже плавкой. Ее предложено применять для предварительного упрочнения продукта при производстве обожженных окатышей (Ярхо...; А. с. 128474, СССР; Pat. 128006, СССР), агломерата (Pat. 128007, СССР), а также металлизированных окатышей (Pat. 3653874, USA).

Для упрочнения сырых окатышей, восстанавливаемых во вращающейся печи, на их поверхность предлагается накатывать влажную смесь, состоящую из рудной пыли, частиц топлива, известкового молока. Упрочнение поверхностного слоя осуществляется непосредственно во вращающихся печах за счет карбонизации извести углекислотой печных газов (Pat. 1186089, GFR).

Один из способов карбонизации предусматривает получение сырых окатышей с добавкой извести и их загрузку в доменную печь, где они могут подвергаться прямому воздействию печных газов, содержащих CO_2 . Предполагается, что таким образом устраняется необходимость карбонизации вне доменной печи (Pat. 1186089, GFR).

Однако значительный прогресс в совершенствовании способов карбонизации был достигнут только с созданием химико-каталитического метода изготовления рудно-топливных офлюсованных гранул, состоящих из железорудных концентратов и недефицитных топлив (Канавец...; Чернышев..., 1965; Гесс-де-Кальве...; А. с. 103142, СССР; А. с. 109011, СССР; Бардин). Этот способ, авторами которого являются П.И. Канавец и В.П. Канавец, в 1954–1959 гг. разработан в Институте горючих ископаемых АН СССР и в Институте металлургии им. А.А. Байкова.

Сущность химико-каталитического метода упрочнения окатышей состоит в том, что взаимодействие гидроокиси кальция и углекислого газа осуществляют в присутствии катализатора, которым служит меласса (отход свеклосахарного производства). Протекающие реакции могут быть выражены следующим образом (Канавец...; Бардин):



Механизм реакции состоит в образовании промежуточных сахарата кальция и коллоидного комплекса с последовательным их разрушением и выделением конечных продуктов. При этом добавка ПАВ (мелассы) приводит к снижению межфазного натяжения на границе твердая фаза — раствор и, следовательно, к уменьшению размеров зародышей новообразований (Мчедлов-Петросян, 1971). Последнее обуславливает мелкокристаллическую, а потому более прочную структуру цементной связки (карбоната кальция).

Для интенсификации реакции карбонизации проводят также активацию окатышей путем раскрытия макропор при подсушке теплым воздухом (100–130 °С) и сохраняют определенную минимальную влажность окатышей, так как карбонизация ускоряется в водной среде. Карбонизация подсушенных окатышей-сырцов проводится при 40–60 °С дымовыми газами, содержащими до 25 % CO_2 и имеющими относительную

влажность 80–90 %. Последнее необходимо для предотвращения высыхания материала, что приводит к прекращению карбонизации.

Химико-каталитический метод производства карбонизированных окатышей проверен на Ново-Тульском металлургическом заводе в опытно-промышленных условиях (Канавец...; Чернышев..., 1965). Принципиальная технологическая схема установки, на которой было произведено около 7000 т окатышей, представлена на рис. 13.2.

Концентрат влажностью 4–10 % и гашеную известь-пушонку (5–7 %) перемешивали в шаровой мельнице, шихту окомковывали на тарельчатом грануляторе ($d = 3$ м) с добавлением до 10 % водного 0,01 %-го раствора мелассы. Окатыши (диаметр 8–16 мм, влажность 6–8 %) подсушивали теплым (110–120 °С) воздухом до влажности 1–3 %, а затем обрабатывали в карбокамере при 50–75 °С в течение 90 мин увлажненным дымовым газом, содержащим 11–14 % CO_2 . Готовые окатыши после грохочения на барабанном грохоте направляли на склад готовой продукции. Производительность установки составляла 2,0 т окатышей в час. Ситовой состав шихты после шаровой мельницы в среднем был следующим:

Фракция, мм	+3,2	-0,25+0,15	-0,15+0,074	-0,074
Содержание, вес. %	3–5	38–43	45–51	8–12

Окатыши содержали, вес. %: 51,7 $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 17,2 FeO ; 56,0 Fe_2O_3 ; 0,60 $\text{Fe}_{\text{мет}}$; 12,0 SiO_2 ; 5,9 CaO ; 0,09 S.

Качество выпускаемых с установки гранул оказалось в целом не слишком высоким, следствием чего явилось большое количество (23–40 %) возврата после карбокамеры. Низкое качество карбонизированных окатышей объяснено существенными нарушениями требований технологии (Чернышев..., 1965). На окомкование поступал концентрат повышенной влажности, что затрудняло его тщательное смешение с известью, а содержание CO_2 в дымовых газах было пониженным (11–14 % вместо требуемых 18–20 %).

Результаты исследований на Ново-Тульском металлургическом заводе были в 1974 г. положены в основу полупромышленных испытаний на опытной установке производительностью до 4 т/ч окатышей (Чернышев..., 1975, №10). Карбонизированные окатыши изготавливали из бурожелезняковых мелких руд, содержащих около 43 % железа и 20 % кремнезема, с добавлением 20 % извести-пушонки. Основным минералом руды являлся гидрогетит. Готовая известь-пушонка имела влажность 1–3 % и содержала 75–85 % фракции -74 мкм. Схема производства окатышей лишь в деталях отличалась от представленной на рис. 13.2.

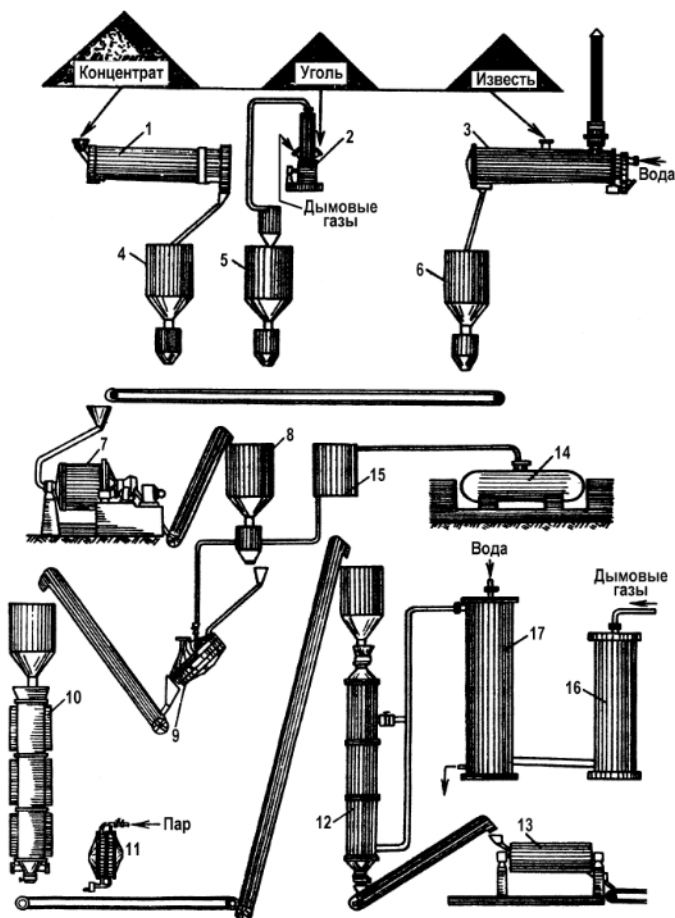


Рис. 13.2. Принципиальная технологическая схема химико-каталитического метода изготовления рудно-топливных офлюсованных окатышей

1 — барабанная сушилка; 2 — шахтная мельница; 3 — известегаситель;
 4—6 — расходные бункеры сухих материалов; 7 — смеситель — шаровая мельница; 8 — расходный бункер смешанной шихты; 9 — тарельчатый гранулятор; 10 — шахтная сушилка для подсушки сырых окатышей; 11 — теплообменник для нагрева воздуха; 12 — карбонизационная камера; 13 — барабанный грохот для контрольного грохочения готовых окатышей; 14 — емкость для катализатора; 15 — бак для приготовления водного раствора катализатора; 16 — теплообменник для охлаждения дымовых газов; 17 — скруббер для увлажнения дымовых газов

Окатыши-сырцы подсушивали на конвейерном сушиле газами с температурой 50–80 °С в течение 1–1,5 ч до влажности 4–6 %. Для карбонизации использовали отходящие газы известково-обжиговой печи (20–30 % CO_2), имевшие при входе в карбокамеру температуру 25–40 °С и относительную влажность 70–80 %. Удельный расход газов составлял около 750 м³/т окатыш. Готовые окатыши содержали более 90 % фракции +8 мм и имели среднюю прочность на сжатие 142 кгс. Механическая прочность окатышей, определенная в барабане по ГОСТ 15137-69, была следующей: прочность на удар 80–95 %, истираемость 5–15 %. Всего было получено около 2100 т окатышей со средним содержанием железа 34,4 % и основностью, равной 0,85.

В дальнейшем в качестве катализатора процесса карбонизации в нашей стране было предложено использовать сульфитно-спиртовую барду в количестве 0,1 % от веса шихты (А. с. 135091, СССР).

За рубежом работы по химико-каталитическому упрочнению железорудных окатышей начаты позднее. Предложены новые каталитические добавки, в качестве которых используют растворимые хлориды, сульфиты и карбонаты различных металлов (Pat. 216498, Sweden; Pat. 3437474 и 2844457, USA), смесь мелассы, глюкозы и отходов сахарной промышленности с хлоридами щелочных металлов (Pat. 2996372, 3215520 и 3382063, USA), элементарную серу (Pat. 3125438 и 3926616, USA), тетраборат натрия или аммония (Pat. 3205063, USA) и т.п. Применение тетрабората позволяет использовать для карбонизации сырые окатыши с содержанием влаги до 15 % вместо обычных 3 % без ухудшения прочности карбонизированных окатышей. Опыты по карбонизации рудной мелочи крупностью -2,3 мм, содержащей 5 % окиси кальция, показали, что наиболее прочные окатыши получают при содержании тетрабората натрия в смеси 0,12–0,60 % и содержании влаги в сырых образцах 6–15 %. Способы производства на карбонатной связке рудо-флюсо-топливных окатышей предусматривают введение в шихту от 1 до 35 % углеродсодержащего материала в виде угля, кокса, графита, угольной пыли и древесного угля (Pat. 3437474, 3382063, 3617254 и 3370936, USA).

В США разработан способ карбонизации окатышей, в котором взаимодействие гидроокиси кальция с углекислым газом происходит при более высокой температуре (128 °С) (Еремеева...). Кроме того, в 1966 г. проведены исследования по производству окатышей из тонкоизмельченных (47 % кл. -0,037 мм) и грубоизмельченных (27 % кл. -0,037 мм) спекуляритовых и магнетитовых концентратов, маритовых и итабиритовых руд без применения бентонита на опытной установке в Монтрозе производительностью 3–4 т/ч (Бердышева). Технологическая схема установки включала весовое дозирование сырых материа-

лов, их смешение и окомкование, сушку окатышей подогретым до 120–150 °С воздухом (температура гранул после сушки 24–32 °С), карбонизацию охлажденной двуокисью углерода, сортировку на двухситном вибрационном грохоте. Вес полученной партии составил 1500 т. Ока-тыши содержали, %: 55,2 Fe; 4,35 C; 0,065 S; 7,53 основных окислов и 4,7 кислотных. Физические свойства окатышей: прочность на сжатие ($d = 11,0\text{--}12,7$ мм) 123–170 кгс. Прочность на удар после испытаний в барабане ASTM (выход класса +6 мм) 95–99 %.

Химиико-каталитический метод опробован также при окусковании руд и концентратов цветных металлов (Канавец...)

При окомковании никелевой руды использовали шихту, состоящую из 40–80 % рудной части, 4 % пирита, 15 % гашеной извести, 30 % угля или 40 % кокса. Смешение производили в шаровой мельнице в течение 30–40 мин. Далее следовали: окомкование на чашевом грануляторе с диаметром тарели 1 м, сушка окатышей влажностью 17,5–26,0 % (60–75 мин) до остаточной влажности 7–10 %, карбонизация (2,0–2,5 ч). Готовые окатыши имели прочность на сжатие порядка 15–20 кгс, выдерживали 4–10 сбрасываний с высоты 1,8 м на металлическую плиту.

Окускование медных концентратов (балхашского и алмалыкского) проведено при расходе извести 3,5–5,0 %. Перемешивание извести с концентратом в шаровой мельнице производили в течение 1 ч. Ока-тыши после 2 ч карбонизации имели прочность до 100 кгс, при сбрасывании в них образовывалось 3–5 % мелочи 0–5 мм. Металлургические свойства карбонизированных железорудных окатышей изучены недостаточно. Однако ряд особенностей карбонизированных окатышей уже выявлен.

В сравнении с обжиговыми они имеют лучшую восстановимость, обусловленную большей удельной поверхностью, а также отсутствием трудно восстанавливаемых соединений типа силикатов или ферритов кальция, образующихся при высокотемпературном упрочнении. Карбонизированные окатыши влагостойки, так как сохраняют прочность после годичного пребывания в воде (Канавец ...; Бардин; Губин...; Чернышев..., 1969; Губин).

В работе (Похвиснев...) проведено сравнительное изучение восстановимости и температур размягчения автоклавированных и карбонизированных окатышей, а также окатышей, полученных по способу Н.А. Ярхо. Все типы безобжиговых комков характеризовались высокой восстановимостью в атмосфере водорода при 800 °С, составившей за 25 и 50 мин соответственно 67–88 и 89–96 %. Однако в начальный период (до 25 мин) скорость восстановления карбоокатышей была существенно ниже, чем других безобжиговых окатышей, так как выделяющийся углекислый газ снижал концентрацию газа-

восстановителя и затруднял его доступ к окислам железа. К концу опыта достигалась степень восстановления, близкая к восстановимости других типов окатышей.

Не выяснен вопрос о природе термической стойкости карбонизированных окатышей. Кальцитная связка может обеспечивать прочность при нагреве только до температуры ее заметной диссоциации, которая (в зависимости от многих факторов) составляет 700–900 °С. В работе (Чернышев..., 1969) показано, что действительно максимальное разупрочнение соответствует 800–900 °С, когда прочность гранул обычно не превышает 10 кгс и нередко составляет 2–7 кгс.

Авторы химико-каталитического метода полагают (Канавец...; Бардин), что взамен кальцита возникает другая (высокотемпературная) связка, роль которой выполняет образующееся при восстановлении металлическое железо. Однако А.Н. Похвиснев с соавторами, ссылаясь на результаты минералогического анализа, указывают, что образование металлического железа (при 970–1060 °С) не может сопровождаться при этих температурах возникновением структуры металлической губки, упрочняющей гранулы (Похвиснев...)

Сам факт достаточной термостойкости карбонизированных окатышей особых сомнений не вызывает. При испытаниях в установке Линдера истираемость окатышей составляла не более 9 % (Чернышев..., 1975, №10; Еремеева...) Положительными оказались и результаты доменных плавов.

Одна из первых опытных плавов проведена на экспериментальной доменной печи высотой 6,1 м с выдвижным горном диаметром 1,22 м. В течение 16 сут работы на шихте со 100 % окатышей и с применением предварительного подогрева дутья поддерживался нормальный ход доменной печи; трудностей при ее эксплуатации не наблюдалось. По итогам плавов был сделан вывод, что окатыши на карбонатной связке относятся к той же категории шихтовых материалов, что и обожженные или офлюсованный агломерат (Еремеева...)

Окатыши, полученные по химико-каталитическому методу, испытаны в смеси с офлюсованным агломератом в доменной печи объемом 930 м² (Канавец...) За 5 дней проплавляли 635 т окатышей, содержание которых в шихте в опытный период составляло 10–20 %. При содержании в шихте 20 % окатышей отклонений от нормального хода печи не наблюдалось, большинство показателей плавки улучшилось. Так, средняя производительность печи в опытный период была на 5,3 % выше, а расход кокса и вынос пыли соответственно на 3,7 и 3,8 % ниже, чем в предшествовавший пятидневный период работы на офлюсованном агломерате. Улучшилось также распределение газов по сечению печи.

Эти данные качественно подтверждены в последующих плавках в 1974 г. в доменной печи объемом 125 м³. В опытный период в шихте использовали 50 % карбонизированных окатышей, при этом производительность печи возросла на 8,7 %, а расход кокса сократился на 8,3 % (Чернышев..., 1975, №12).

На Украине получена партия окатышей из шлама карты отстойника Днепропетровского металлургического завода. Состав окатышей, %: 36,7 Fe; 17,5 CaO; 8,45 SiO₂; 0,39 S; 8,9 C. Карбонизацию провели в противоточном шахтном агрегате, в котором использовали отходящие конвертерные газы, содержащие 20–27 % CO₂, при их температуре 200 °С. В качестве вяжущего применили 15 % смеси, состоящей из доменного шлака и извести, взятых в соотношении 2 : 1. Окатыши содержали 80 % кл. 8–12 мм и 20 % более крупных, имели прочность на сжатие 1500–1900 Н/окат., пористость 33–34 %, насыпную массу 2,23 т/м³, восстановимость 73–77 %. Их подавали порциями 0,75 т в завалку конвертера перед заливкой 55 т чугуна. Введение окатышей обеспечило степень десульфурации стали, равную 24 %, дефосфорацию 99,9 % при коэффициенте распределения серы между шлаком и металлом около 6,3. Автор сообщения считает, что разработанная технология является модулем для металлургического завода и может быть рекомендована для распространения на предприятиях с полным металлургическим циклом (Бобылев).

На заводе Кунминг (Китай) построена установка карбонизированных окатышей из пыли конвертеров, имеющая производительность 45 т/сут (Longhua).

Накопленные к настоящему времени данные позволяют указать следующие основные преимущества химико-каталитического метода упрочнения железорудных окатышей перед их обжигом: получение гранул, обладающих высокой восстановимостью и влагостойкостью; возможность использования низкосортных углей; снижение требований к тонкости измельчения материалов, предназначенных для грануляции.

13.3. Окускование с железными опилками

Сущность метода заключается в том, что смешанные с железорудной частью железные опилки под влиянием влаги шихты окисляются и гидроокиси железа цементируют рудные частицы. В качестве добавок, ускоряющих процесс окисления (коррозии) стружки, используют кислоты или соли.

Этот метод применяли для брикетирования колошниковой пыли доменных печей в Дуйсбурге начиная с 1908 г. (Журнал...) В качестве

добавки ускорителя коррозии использовали хлористый магний. Его присутствие не оказывало заметного влияния на железные части колошника и газопровода, но при продувке летки наблюдали обильное выделение хлористого аммония (по-видимому, продукта взаимодействия азота воздуха с добавкой). Содержание хлора в колошниковой пыли постоянно возрастало, и ее периодически необходимо было выводить из процесса.

В несколько измененном виде этот метод разрабатывался в довоенные годы в нашей стране, получив известность как способ Н.А. Ярхо (Тюренков).

Способ Ярхо-Толчинского заключается в том, что рудную мелочь смешивают с 5–10 % чугунной мелкой стружки и 0,5–1,0 % поваренной соли. Полученную смесь прессуют в брикеты, которые затем выдерживают 2–5 сут на складе для упрочнения (А. с. 48390, СССР). В рассматриваемом способе скорость коррозионного процесса существенно увеличивается углеродом чугуна (электрохимически положительная примесь) и добавками поваренной соли, повышающей концентрацию кислорода (окислителя) в растворе (Тюренков).

В довоенное время по способу Ярхо-Толчинского были построены и некоторое время работали две фабрики для брикетирования железорудных материалов.

Систематическое изучение влияния отдельных факторов на процесс упрочнения брикетов выполнено Н.Г. Тюренковым. В его опытах обычно использовались руда и стружка крупностью -0,21 мм. Количество стружки составляло 10 %, соли — 0,5 % (Тюренков...)

На прочности брикетов существенно сказывалось содержание поваренной соли (рис. 13.3). Максимальная прочность брикетов из черноталов получена при содержании соли 0,5 %.

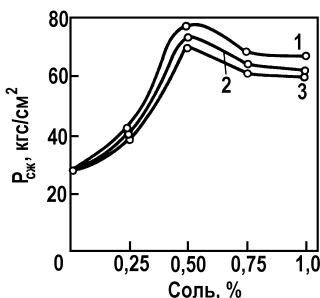


Рис. 13.3. Влияние количества соли на прочность брикетов из черноталов (Тюренков)

1 — через 3 сут; 2 — через 2 сут; 3 — через 1 сут

Прочность брикетов возрастала с увеличением расхода и дисперсности стружки, а также продолжительности выдержки. Упрочнение особенно быстро протекало в первые двое суток, выдержка брикетов сверх этого незначительно повышала прочность. Для еще большей интенсификации твердения Н.А. Ярхо и Д.А. Брауном рекомендовано увлажнять руду горячей водой, с тем чтобы температура брикетов после прессования была не ниже 30 °С. С этой же целью

Ю.И. Щербаков предлагал пропускать через брикеты постоянный электрический ток (Тюренков).

Результаты окускования существенно зависели от состава руд. При усилии прессования 250 кгс/см^2 и оптимальной влажности 8–10 % наибольшая прочность брикетов из руд безводных окислов железа (мартитов и магнезитов горы Высокой) составила $135\text{--}160 \text{ кгс/см}^2$. Брикет из руд водных окислов железа (охристых и черноталов) при оптимальной влажности 15–20 % имели значительно меньшую прочность ($55\text{--}90 \text{ кгс/см}^2$), а прочность брикетов из кварца и хромитовой руды была еще ниже ($50\text{--}80 \text{ кгс/см}^2$).

Различные результаты окускования отдельных типов руд Н.Г. Тюренков объяснял на основе электрохимических представлений о механизме коррозии. Как показало микроскопическое исследование, наибольшее количество коррозионных центров и продуктов коррозии, пронизывающих всю массу шихты, находится в брикетах с высокой электропроводностью (магнетит и мартит). В брикетах, полученных из гидратных руд, очаги коррозии наблюдали только около стружки.

Окисление стружки протекало со значительным тепловыделением, которое зависело от типа руды, ее влажности и других факторов. Наибольший подъем температуры наблюдали при упрочнении руд, не содержащих связанной влаги, наименьший — у гидратированных руд. При оптимальной влажности максимальная температура разогрева магнетитовой руды составила 64°C , мартитовой — 58°C , черноталов — 47°C и охристых руд — 30°C . Максимальный разогрев шихты наступал через 1,0–1,5 ч после увлажнения шихты (рис. 13.4). Недостаток, равно как и избыток влаги, уменьшал тепловыделение.

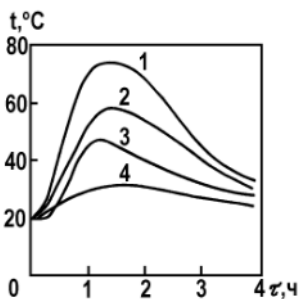


Рис. 13.4. Измерение температуры шихты для различных руд (Тюренков)

1 — магнетит; 2 — мартит;
3 — чернотал; 4 — охристая руда

Процессы тепловыделения оказалось необходимым учитывать при назначении продолжительности выдержки шихты перед брикетированием. Максимальная прочность достигалась при изготовлении брикетов в момент наибольшего тепловыделения. Брикет, изготовленный ранее этого момента, отличался меньшей прочностью, что, по-видимому, объясняется их деструкцией под действием термических напряжений и паровыделения в период интенсивного разогрева. Еще большее снижение прочности наблюдали при прессовании шихты по

окончании процесса тепловыделения, вероятно, вследствие потери продуктами гидратации тиксотропных свойств.

Способ Ярхо-Толчинского был применен для упрочнения железорудных окатышей. В работе (Витюгин..., 1964) изучено окомкование соколовско-сарбайских концентратов глубокого обогащения (66,8 % Fe). Шихту окомковывали на тарельчатом грануляторе диаметром 1 м, испытания проводили на окатышах размером около 35 мм, хранившихся при 60 % относительной влажности воздуха. Были подтверждены все ранее известные зависимости прочности комков (Тюренков) и дополнительно установлено, что оптимальная величина верхнего предела крупности чугунных опилок определяется крупностью зерен рудной части. Достаточно высокую прочность окатышей получили при одинаковом гранулометрическом составе опилок и концентрата. На основании исследований рекомендован следующий режим упрочнения: начальная влажность железорудного концентрата — 10–11 %; количество чугунных опилок крупностью 0,25–0 мм — 10 %; соль крупностью 0,5–0 мм — 0,5 %; время выдержки шихты перед окомкованием — 1,0–1,5 ч; продолжительность твердения — 3–5 сут. Прочность составила 60–85 кгс, т.е. была недостаточно высокой для окатышей такой крупности.

Возможность получения окатышей на связке из железного порошка и хлористого натрия показана Л.Е. Куниным (Кунин). Окатыши диаметром 8–12 мм готовили из концентрата крупностью 90 % -0,074 мм, содержащего 69,2 % Fe. В качестве добавок использовали 10 % железного порошка крупностью 80 % -0,074 мм (97 % Fe_{общ}; 78,5 % Fe_{мет}) и 4 %-й раствор поваренной соли в количестве 8 % от веса шихты. Прочность окатышей на сжатие после суточной выдержки составила 86 кгс, после 3-суточной — 103 кгс, а затем несколько снизилась, что, по мнению Л.Е. Кунина, объяснялось действием растягивающих усилий, возникающих под влиянием избытка гидроокиси железа. Восстановимость окатышей достигала 60 % и несколько возрастала при увеличении количества поваренной соли.

Л.Е. Кунин в качестве железного порошка использовал также продукт восстановления офлюсованных окатышей крупностью 91,8 % -0,074 мм (77,6 % Fe_{общ}; 56,2 % Fe_{мет}). Худшее качество порошка обусловило меньшую прочность окатышей, которая при его расходе 14 % составила через 1 сут 50 кгс. Однако восстановимость образцов достигала 79 %.

Помимо чугунной стружки и железного порошка известно использование в качестве «железного цемента» специальным образом подготовленной колошниковой пыли (А. с. 55566, СССР), порошков восстановленной прокатной окалины или выбросов конвертеров (Pat. 1134402,

GFR; Pat. 76843, France), а в качестве катализаторов — гипохлорита (Pat. 1226510, France), хлористого кальция (Pat. 45779, Poland), соляной кислоты, KMnO_4 и других солей и кислот (Равич).

Металлургические свойства комков на железном цементе исследованы недостаточно. В работе (Похвиснев...) изучены восстановимость и размягчаемость окатышей, полученных из гаринского концентрата следующего состава, %: 63,30 Fe; 14,20 FeO; 74,50 Fe_2O_3 ; 3,74 SiO_2 ; 3,25 CaO; 1,60 MgO.

Добавка стружки составляла 7 %, а поваренной соли — 0,5 %. Минералогическим анализом в упрочненных окатышах обнаружены лимонит и гидрогетит в количестве до 10 %, являющиеся продуктами взаимодействия металлического порошка с водой в присутствии соли.

Восстановимость определяли в токе водорода при 800 °С и нашли ее равной 85 % через 25 мин и 92 % — через 50 мин. Она была более низкой, чем у автоклавированных окатышей из того же концентрата, содержащих 12 % извести-пушонки, но существенно превышала восстановимость карбонизированных окатышей из оленегорского концентрата.

Опыты по определению размягчаемости окатышей (в виде зерен 2–3 мм) показали, что температура начала размягчения по сравнению с автоклавированными и карбонизированными образцами выше и составляет более 1000 °С.

Резюмируя исследования с железным цементом, необходимо отметить, что низкое качество окатышей, высокая стоимость чугуновой (железной) стружки, ее повышенный расход и наличие хлористых добавок существенно сужают области возможного применения этого способа.

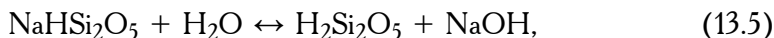
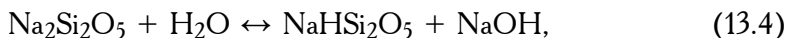
13.4. Окускование с растворимым стеклом

Растворимым стеклом (кислотоупорным цементом) называют технический продукт, состоящий из щелочных силикатов с общей формулой $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где R_2O — окислы Na_2O и K_2O . Величина n (модуль) колеблется от 1,5 до 4 (Григорьев...; Виноградов). В промышленности используют преимущественно растворимые силикаты натрия (натриевое жидкое стекло) с модулем от 2,5 до 3.

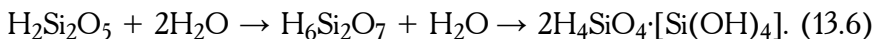
Растворимое стекло выпускают в виде силикат-глыбы и жидкого стекла. Силикат-глыба состоит из твердого стеклообразного продукта, получаемого в виде крупных кусков при охлаждении расплава на воздухе или в виде мелких гранул при сливании расплава в воду. Жидкое стекло представляет полупрозрачную вязкую жидкость, получаемую растворением силикат-глыбы в воде и содержащую 30–35 % щелочных силикатов.

Процесс твердения жидкого стекла сопровождается следующими реакциями (Григорьев...; Виноградов):

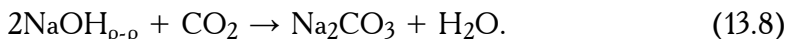
1. Гидролиз дисиликата натрия в водном растворе:



с последующей гидратацией и деполимеризацией:



2. Разложение дисиликата и гидроокиси натрия углекислотой воздуха:

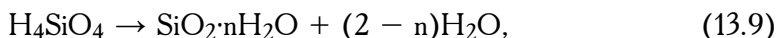


Реакции (13.4)–(13.6) и (13.8) проходят достаточно полно лишь в разбавленных растворах силиката натрия.

3. Коагуляция коллоидного раствора ортокремниевой кислоты.

4. Высыхание раствора жидкого стекла с выделением стеклообразных (аморфных) гидросиликатов натрия, включающих одноименные гидрокарбонаты. В последних количество молей воды меняется в зависимости от температуры: при 18 °С – 10; 18–32 °С – 2,5; 32–112 °С – 1; 112 °С – 0.

Одновременно происходит и частичное обезвоживание свободной ортокремниевой кислоты:



где n уменьшается со временем от 1 до 0,15–0,2.

Применение жидкого стекла при окусковании известно давно. Английский патент (Pat. 11610, England) предусматривает использование в качестве связующего для угольной пыли кремнекислого натрия или другого растворимого силиката в виде раствора.

Способ брикетирования железосодержащих и других материалов с использованием в качестве связующего жидкого стекла (метод Аверкиева-Удовенко) разработан и предложен у нас в стране в 1931 г. (Аверкиев...)

Этим методом окусковывали колошниковую пыль. Пыль смешивали с водой и 15–18 % жидкого стекла, тщательно перемешивали полученную массу и прессовали. Далее брикеты подвергали сушке различными способами: а) в течение 7 дней на воздухе; б) при 100 °С в течение 24 ч; в) при 300–400 °С в течение 2–3 ч. Брикеты имели среднее сопротивление

сжатию 100 кгс/см^2 , выдерживали трехкратное сбрасывание с высоты 1,7 м, не разрушались при выдержке в течение 1 ч при 900°C . Они отличались высокой водостойкостью, не размягчались после суточного хранения в воде обычной температуры или при кипячении в ней в течение 1 ч.

Были выполнены также опыты по брикетированию мелкой руды с добавлением 8 % коксовой мелочи, 16 % известняка крупностью -7 мм и 8,5 % жидкого стекла. Брикетные имели прочность на сжатие $80\text{--}90 \text{ кгс/см}^2$. Безугольные брикеты при расходе жидкого стекла 6 % достигали прочности $100\text{--}120 \text{ кгс/см}^2$.

Исследования по окомкованию и брикетированию хромитовых концентратов с добавлением 2 % силиката натрия в виде водного раствора выполнены в институте «Уралмеханобр» (Хохлов...) Окатыши-сырцы и брикеты высушивали в слое на колосниковой решетке при просасывании дымовых газов с температурой $300\text{--}600^\circ\text{C}$. После испытаний сухих окатышей крупностью +12 мм в барабане Рубина выход класса -5 мм составил 21 %. В агломерате и обожженных окатышах этот показатель достигал соответственно 26,2–35,4 и 45 %. После 10-кратного сбрасывания с высоты 2 м окатыши с добавлением силиката натрия образовывали 29 % кл. -5 мм, а обжиговые — 47 %.

Технология окомкования хромитовых концентратов проверена в полупромышленных условиях на установке, оборудованной чашевым окомкователем диаметром 3 м и обжиговой конвейерной машиной площадью 18 м^2 (Кудрявцев...) Измельченный концентрат, содержащий 45–50 % кл. -0,053 мм и не более 3,5 % влаги, окомковывали при расходе жидкого стекла 4–5 %, сырые окатыши сушили на конвейерной машине при $300\text{--}600^\circ\text{C}$. Полученная партия окатышей (около 500 т) характеризовалась прочностью на сжатие $80\text{--}95 \text{ кгс}$ и барабанной пробой 26,0–28,5 %.

Результаты плавки опытной партии на заводе ферросплавов показали существенные преимущества применения хромитовых окатышей взамен мелкой хромитовой руды. Расход электроэнергии сократился на 5 %, улучшился ход печи, выплавленный феррохром марки ХР 000 полностью отвечал требованиям стандарта.

Были получены также хромито-угольные окатыши, которые при определенных условиях могут иметь прочность на сжатие более 100 кгс. Это позволило рекомендовать их для выплавки феррохрома в закрытых печах с частичной заменой кокса дешевым и чистым по фосфору восстановителем.

Построена опытно-промышленная установка производительностью 2,5 т/ч для получения окатышей из флюоритового флотоконцентрата (Киссин...) Установка включает двухвальный смеситель, чашевый окомкователь диаметром 2,8 м с частотой вращения 13 мин^{-1} , конвей-

ерную сушилку длиной 15,3 м, шириной 0,85 м с бортами высотой 120 мм. Сушка окатышей осуществляется в противотоке, ее продолжительность при температуре около 300 °С составляет не менее 20 мин. Температура газов, поступающих из топки, достигает 500–550 °С. Расход жидкого стекла плотностью 1,24–1,26 г/см³ равен 10 %. Содержание СаF₂ в готовых окатышах снижается на 2,0–2,5 % по сравнению с содержанием его в концентрате (Киссин...) Прочность сухих окатышей диаметром 15–20 мм составляет 25–30 кгс, число сбрасываний с высоты 2 м — 6–10. После суточной выдержки в воде прочность окатышей на сжатие достигает 15–20 кгс, число сбрасываний — 5–7. За последующие 10 сут заметных изменений прочностных свойств не наблюдается.

В 1972 г. на установке было приготовлено свыше 1000 т окатышей, которые использовали при выплавке ферромарганца. Результаты показали, что окатыши могут с успехом применяться вместо кускового плавикового шпата (Киссин...)

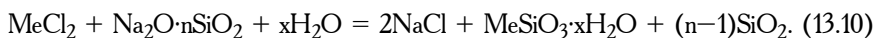
В последние годы разработано несколько новых способов окускования на жидком стекле в рамках метода Аверкиева-Удовенко. Ю.А. Сабинин предложил способ получения окатышей, включающий чередующиеся операции окомкования рудного сырья с силикатом натрия в качестве связующего, отличающийся тем, что на первой стадии окомкования в качестве связующего используют воду (А. с. 443905, СССР).

В соответствии с (Pat. 51-10167, Japan) на сырые окатыши из смеси железных руд со связующим и восстановителем накатывают оболочки из смеси порошкообразной железной руды и жидкого стекла.

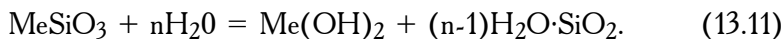
Недостаток всех рассмотренных вариантов метода Аверкиева-Удовенко состоит в том, что твердение жидкого стекла без добавок — ускорителей протекает относительно медленно (Григорьев...) и обеспечивает удовлетворительные прочностные свойства лишь в тонких поверхностных слоях. Кроме того, термодинамический анализ показывает, что с повышением температуры сушки вероятность взаимодействия жидкого стекла с водой уменьшается (Бабушкина...) Этим и обуславливается его высокий расход и относительно низкая прочность окатышей и брикетов, полученная в рассмотренных исследованиях.

Введение добавок-интенсификаторов предусматривается способом Фонякова, предложенным в 1937 г. (Тюренков). В нем наряду с жидким стеклом используются хлориды щелочных и щелочноземельных металлов.

Суммарную реакцию между жидким стеклом и солями щелочноземельных металлов в водных растворах можно представить следующим образом (Григорьев...):



Помимо коллоидного, сильно гидратированного геля SiO_2 , выпадающий осадок содержит гидросиликаты в субмикрористаллическом состоянии. Свежеосажденный гидросиликат подвергается гидролизу, особенно при действии горячей воды:



Упрочнение образцов происходит при 500-600 °С в результате дегидратации и обезвоживания геля.

Процесс брикетирования по способу Фонякова состоит в следующем. Руда обрабатывается вначале раствором жидкого стекла, а затем раствором хлорида, причем обработка может вестись в одном смесителе. При добавлении хлорида рудная масса быстро загустевает, превращается из вязкой в рассыпчатую, после чего легко прессуется. Недостаток или избыток влаги в шихте ухудшает прочность комков.

Результаты, полученные автором способа при окусковании кривоножской руды, представлены в табл. 13.1. Сушку брикетов проводили при 600 °С. Расход силиката в опытах в пересчете на SiO_2 составлял 2,5 %, а хлорида кальция — 0,55 %, т.е. при более высоком качестве брикетов был ниже, чем в способе Аверкиева-Удовенко. Комки обладали высокой влагостойкостью и устойчивостью при хранении.

Таблица 13.1

Результаты упрочнения брикетов по методу Фонякова

Показатель	$P_{\text{прес}}, \text{ кгс/см}^2$			
	300	400	500	600
Сопротивление сжатию, кгс/см^2	183	197	294	220
Прочность при нагреве до 900-1000 °С, кгс/см^2	172	231	320	401
Устойчивость после суточной выдержки в воде, кгс/см^2	137	171	231	220
Восстановимость в токе СО при 600–900 °С, %	33,0	34,4	35,6	30,0
Пористость, %	21,0	16,0	13,5	8,4

Французский патент предусматривает добавление к силикату натрия карбонатов, бикарбонатов и сесквикарбонатов щелочных металлов (Pat. 2066511, France).

По-видимому, перечисленными добавками хлоридов и карбонатов их ассортимент, использованный при безобжиговом окусковании шихт, пока исчерпывается. Ни в одной из работ не опробована добавка

кремнефторида натрия. Однако известно (Григорьев...), что он в количестве примерно 15 % от веса жидкого стекла значительно усиливает гидролиз силиката натрия, связывая ионы натрия в труднорастворимый фторид по реакции:



В работе (Ривлин...) показано, что оптимальной для твердения жидкого стекла с добавлением кремнефторида натрия является воздушно-влажная среда. При воздушном твердении наблюдали «замораживание» взаимодействия жидкого стекла с кремнефторидом натрия, объясняемое непрерывным уменьшением влажности цемента. В этих условиях реакция (13.12) практически прекращалась уже через 3 сут. Изделия имели низкую химическую стойкость, хотя механическая прочность была достаточно высокой. При водном твердении невысокими были значения адгезии вяжущего.

В 1991 г. был запатентован (Бабанин..., 2003) способ получения брикетов, включающий смешение мелкозернистого материала с жидким стеклом и брикетирование смеси под давлением, отличающийся тем, что на смешение подают нагретый до температуры не более 95 °С мелкозернистый полидисперсный материал и ненагретое или нагретое до температуры не более 90 °С жидкое стекло. Смешение ведут при температуре 50–90 °С. Перед брикетированием смесь перемешивают в условиях, обеспечивающих испарение влаги с поверхности и охлаждение ее до заданной температуры (не ниже 40 °С) путем одновременной подачи и прососа воздуха или газа с температурой меньшей, чем температура смеси. Процесс ведут непрерывно.

В ОАО «Первоуральский новотрубный завод» (ПНТЗ) задействована опытно-промышленная линия брикетирования окалины, в том числе и замасленной, с использованием в качестве связующего жидкое стекло. Сухую незамасленную и замасленную (масла не более 10 %) окалины (влажность не более 10 %, содержание оксидов железа в сухом осадке не менее 80 %, содержание серы и фосфора не более 0,3 % каждого) смешивают, дробят до получения порошка и сортируют с выделением частиц размером $< 0,5 \cdot 10^{-3}$ м. Смесь окалин и жидкое стекло (40–60 %) отправляют в бункер-смеситель для получения однородной трехкомпонентной массы, подогревают до 70–90 °С и прессуют с усилием 200–250 кН. Брикеты массой 0,15 кг складывают и выдерживают для упрочнения.

В августе и сентябре 2003 г. опытная партия брикетов из замасленной окалины производства ПНТЗ, полученная на опытно-промышленной линии брикетирования, прошла опытно-промышленные испытания на базе ООО «Сертицентруба» и НТЦ ОАО «Мечел».

Результаты испытаний по химическому, гранулометрическому составу и механическим свойствам полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сырью для производства чугуна (Сироткин..., 2004; Сироткин..., Пат. 2198940, РФ).

К недостаткам способов окускования с жидким стеклом следует отнести высокую стоимость связки при относительно большом расходе, трудности с ее введением в шихту, вредное влияние больших количеств соединений щелочных металлов на процесс доменной плавки, разубоживание рудной части добавкой, не представляющей особой металлургической ценности. Поэтому возможности эффективного применения этой связки для окомкования железорудных материалов ограничены.

13.5. Грануляция с растворами кислот

Способы окомкования с применением кислот основаны на том, что при их взаимодействии с компонентами рудной части, флюсами или специально вводимыми добавками образуются связки цементного типа.

Наличие в кислотах неподходящих примесей, например серы и хлора, недостаточная прочность и термостойкость гранул ограничивают использование этой группы способов в черной металлургии, для которой нам известен лишь один способ (Pat. 2711051, USA). Однако они нашли некоторое распространение в цветной металлургии. Наиболее многочисленны способы окомкования с растворами серной кислоты.

Факт положительного влияния сульфатов на прочность сырых и высушенных окатышей замечен относительно давно. Известно, что при окомковании обожженных цинковых концентратов, содержащих 2,25 % сульфатной серы, окатыши после сушки практически не истирались; при 1,9 % сульфатной серы истиралось 7 % окатышей, а при 0,65 % — более 40 %. Поэтому при окомковании цинкового огарка, содержащего менее 2 % серы, в него предварительно вводили серную кислоту (Haufe...)

Известен способ переработки пылей и кеков свинцовых, медеплавильных и других заводов, включающий их предварительное окомкование с применением концентрированной серной кислоты. Процесс окомкования сопровождается выделением значительного количества тепла за счет реакций сульфатизации окислов свинца и цинка. Интенсивность тепловыделения и температура саморазогрева гранул зависят от состава исходной пыли. При грануляции пыли, содержащей 45 % цинка, температура гранул повышалась до 200 °С (обычно она составляет 140–160 °С). Метод внедрен на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате. Расход кислоты равен ~ 110 % от теорети-

чески необходимого для сульфатизации цветных металлов, т.е. в зависимости от химического состава пылей составляет 25 % и более их веса (Цыб...; Снурников...)

Ряд исследований, выполненных в СССР и за рубежом, направлен на разработку методов окомкования сульфидных и окисленных материалов с применением слабых растворов серной кислоты.

Первой работой в этом направлении было исследование авторов (А. с. 540928, СССР) по окомкованию сульфидной медной руды. Для повышения качества гранул было предложено вводить в шихту добавки, содержащие окислы или карбонаты металлов (оборотные пыли, негашеную известь, известняк и др.). Способ проверен в лабораторных и полупромышленных условиях (Окунев..., 1966, №5). Количество мелочи (кл. -0,5 мм) при расходе серной кислоты 2,4–4,2 % и ее концентрации 280–460 г/л обычно не превышало 11 %. Однако часть гранул разрушалась (на 10–30 %) после пятиминутного обжига при 800 °С. Оптимальное содержание известняка в шихте было близко к стехиометрически необходимому для полной нейтрализации кислоты. Избыток известняка понижал термическую стойкость гранул. Найдена экстремальная зависимость термической стойкости гранул от количества и крупности кварца, вводимого в шихту (рис. 13.5).

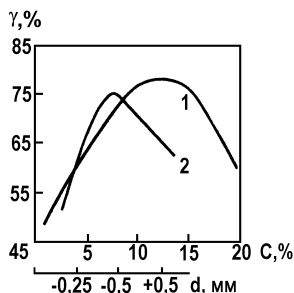


Рис. 13.5. Зависимость выхода годных гранул γ после обжига от количества С (%) и крупности d (2 мм) кварца
Расход: 1 — H_2SO_4 — 3,4 %;
2 — известняка — 9,0 %

К рассмотренному методу близок способ грануляции борнитовых концентратов, содержащих кальцит, с добавлением раствора серной кислоты (примерно на 20 % больше стехиометрически необходимого для взаимодействия с кальцитом) и сернокислого железа (Coal...)

Позднее было показано, что слабые растворы серной кислоты могут быть применены для окомкования сульфидных концентратов (Pat. 217803, Sweden; Pat. 1116498, England) и без введения упрочняющих добавок. В этом случае раствор берут в таком количестве, чтобы получить не менее

1 % сульфатов в шихте за счет окисления сульфидной серы. Ока-тыши затем подвергают сушке при 90–450 °С. При окомковании медного концентрата крупностью 95 % -0,15 мм, (45 % Cu, 13,5 % Fe, 23 % S, 0,8 % CaO) прочность гранул после сушки (200 °С) составила 6 кгс (расход кислоты 1,7 %).

Проведены также исследования в полупромышленном масштабе по окомкованию окисленных материалов — смеси обжиговых и конвертерных пылей медеплавильного производства. Расход раствора, содержащего 62–250 г/л H_2SO_4 , составлял до 16 % от веса твердого. Окапы диаметром 10 мм через 3–4 ч после изготовления имели прочность на сжатие 6–7 кгс. Их переработка в конвертерах партиями по 3–4 т позволила снизить на 25 % безвозвратные потери меди с тонкими фракциями пыли (Пересторонин...)

Для окомкования марганцевых руд рекомендуется добавлять 6 % сернокислого марганца и 3 % серной кислоты. Исходные окапы имеют прочность на сжатие 2,9 кгс/см² (Pat. 2002, Japan).

Взаимодействие кальцийсодержащих добавок или отдельных компонентов шихты со слабыми растворами серной кислоты в соответствии с кристаллизационной теорией Ле Шателье сводится к образованию насыщенного раствора полуводного гипса, его гидратации до двухводного гипса, выпадению последнего в раствор в коллоидно-дисперсном состоянии с последующим переходом двугидрата кальция в кристаллическую форму и частичным срачиванием между собой множества игольчатых кристаллов. «Химическая» форма связи склеивающих веществ с материалом позволяет окомковывать грубые шихты и в широких пределах менять их химический и минералогический состав вследствие некоторого «принудительного» характера процесса грануляции (Окунев..., 1966, №5).

Серная кислота является наиболее распространенным, но не единственным типом кислот, применяемых при окомковании. Можно указать на способ грануляции зол, мартеновских шлаков, пиритных огарков, стальной стружки и чугуна с использованием растворов соляной, серной, азотной или уксусной кислот (Pat. 62387 и 61493, GDR). Для улучшения комкуемости при подготовке железных руд к прямому восстановлению предложено применять азотную кислоту (Pat. 1224758, GFR).

Известно применение кислотных добавок в комбинации с высокотемпературными методами упрочнения железорудных материалов.

По одному из таких способов концентрат крупностью менее 40 мкм смачивают раствором кислоты, после чего проводят упрочняющий обжиг при температуре более 150 °С, но не выше 1200 °С (Pat. 12554, Japan). Предложен также способ упрочнения руды или концентрата, заключающийся в накатывании на поверхность гранул связующего и флюсующего материала (доломитизированного известняка), их доувлажнении водой, растворами солей или кислот и последующем обжиге (А. с. 223107, СССР). Один из американских патентов предусматривает окомкование пыли кислородных конвертеров,

прокатной окалины, железной руды, стальной мелочи с использованием комплексных добавок. На 100 частей рудной мелочи вводят 1,0—2,43 части связующего, преимущественно мелассы, 0,26—0,95 частей гидроокиси аммония в расчете на аммиак, 0,74—2,5 части кислоты (соляной, серной, азотной, фосфорной или их смесей). Шихту перемешивают и формуют, после чего подвергают сушке и обжигу. Полученный продукт используют в доменном или сталеплавильном производстве (Pat. 3567811, USA).

13.6. Использование сульфатных цемента

Эта группа методов близка к способам грануляции с применением растворов кислот. Цементирующие новообразования возникают при взаимодействии воды с сульфатами, сопровождаемом выпадением кристаллогидратов:



где $m \geq 0$, $n > 0$.

Гидратация и твердение сульфатов протекают по схеме кристаллизационной теории Ле Шателье (гл. 2).

Некоторые типы материалов содержат значительные количества сульфатов, поэтому их окомкование не требует введения специальных добавок. Примером может служить грануляция пылей заводов цветной металлургии, содержащих повышенное количество сульфатов меди, цинка, свинца. Так, при окомковании пылей электрофильтров одного из медеплавильных заводов (41,3 % Pb; 13,4 % Zn; 8,2 % $S_{\text{сульфат}}$) сырые гранулы размером 5—10 мм имели прочность 2,4—3,1 кгс, а после сушки — 4,9—7,7 кгс (Кершанская...) Окатыши диаметром 5—10 мм из пылей сухих электрофильтров другого медеплавильного комбината (26,0—28,5 % Pb; 4,2—8,0 Zn; 2,35—11,45 Cu и 11,5—11,6 $S_{\text{сульфат}}$) имели прочность на сжатие 15—30 кгс и выдерживали до 100 сбрасываний с высоты 2 м (Акимов...)

Из сульфатных добавок наибольшее распространение получили гипс и его разновидности (алебастр, ангидрит).

А.Ю. Баймаков и Н.Т. Блинова применили добавки алебаstra (полуводного гипса) для окомкования окисленных никелевых руд. Введение в шихту до 10 % коксика и до 4 % пирита не снижало прочности окатышей, а их сушка при 100 °С значительно ее увеличивала (Баймаков...) Положительное влияние алебаstra при окомковании окисленных никелевых руд, измельченных до крупности -0,1 мм, подтверждено и другими исследованиями (Бочкарев...)

Вязущее на основе сульфата кальция может быть получено из отходов суперфосфатного производства (фосфогипса и фосфоангидрита), что позволяет получить дешевую связку и увеличить степень комплексного использования сырья. Наши исследования показали (Использование..., 1974), что фосфогипс без предварительной обработки не увеличивает прочности гранул, так как содержит до 70 % гипса, который не способен к гидратационному твердению. Для придания фосфогипсу вяжущих свойств его необходимо дегидратировать. При этом вяжущие свойства в значительной степени зависят от температуры дегидратации. Так, сульфат кальция, прокаленный при 500 °С, теряет способность к гидратации и схватыванию (эстрих-гипс) (Справочник по производству...)

Для дегидратации фосфогипса достаточна температура 100–150 °С и скорость нагрева не более 2 град./мин. Процесс заканчивается в относительно короткие сроки (15–20 мин). После сушки фосфогипса в слое при 100–150 °С в течение 1 ч нами был получен продукт, отвечающий по составу ангидриту ($\text{CaO} - 39,6 \%$; $\text{SO}_3 - 51,1$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 1,55 \%$), который использовали при окомковании медных концентратов следующего состава, вес. %: 12,5–16,0 Cu; 21,7–24,5 Fe; 4,5–6,6 Zn; 28–34,2 S; 5,6–14,0 SiO_2 .

Лабораторные и полупромышленные испытания выявили некоторые особенности грануляции с ангидритом. В сравнении с окомкованием с известняком и серной кислотой для получения гранул одинакового размера (3–5 мм) потребовался больший угол наклона чаши. Гранулометрический состав окатышей оказался исключительно ровным: 90 % их отличалось по размерам не более чем на 1 мм. Признаком нормального окатывания служила влажная, на вид «грязеобразная» шихта, а образование гранул шло путем слипания отдельных мелких частиц.

Термическая прочность гранул, определенная по методике (Окунев..., 1966, №21), составила 81,5–99,7 % при расходе фосфогипса 10 %, т.е. оказалась выше, чем при окомковании с использованием слабых растворов серной кислоты и известняка.

Алебастр и ангидрит являются быстросхватывающимися (6–15 мин) вяжущими, что позволяет совместить окомкование с одновременной сушкой гранул. Установлено, что наиболее рационально осуществление противоточного движения газов и шихты. Температура шихты в зоне загрузки должна быть ниже температуры разложения гидратных новообразований, а на выгрузке не должна превышать температуру заметного окисления ее компонентов. В наших опытах эти температуры поддерживались соответственно равными 40–60 °С и около 400 °С. Расход полугидрата кальция составил 5,5–9,0 % (Окунев..., 1966, №21).

Ситовая характеристика полученных гранул была вполне удовлетворительной. Выход кл. +1-10 мм достигал 85 %, а их средневзвешенный

диаметр составил 4,9 мм. Одновременно была осуществлена сушка окатышей (до влажности 2,3 %). Термическая стойкость гранул оказалась выше (более 90 %), чем при раздельном окатывании и сушке.

Совмещение грануляции с сушкой может найти широкое применение, особенно в тех случаях, когда требования к однородности гранул невысоки, а основная задача сводится к уменьшению пылевыхыноса при загрузке и плавке (переработка концентратов и пылей в конвертерах, электропечах, отражательных и вельц-печах и т.д.)

Помимо гипса используются и другие сульфатные связки.

Известно применение железного купороса ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), который в количестве 1 % добавляют к шихте, состоящей на 77–99 % из халькопиритовых концентратов (Pat. 1115905, England). Окатыши дополнительно упрочняют сушкой при 90–450 °С, после чего их прочность (при $d = 10,5$ мм) достигает 6,8–16,5 кгс. Недостаток метода состоит в использовании необезвоженного сульфата, в значительной мере утратившего вяжущие свойства.

В Ленинградском технологическом институте выполнены исследования по упрочнению железоокисных материалов (кека и магнетитового концентрата) с использованием порошков и растворов сульфатов окисного и закисного железа. Оптимальные условия окатывания железно-окисного кека предусматривают его смешение с вяжущим при увлажнении шихты насыщенным раствором (30–37,5 %) сульфата железа и термообработку окатышей при 150 °С. Прочность термообработанных окатышей составляет 40–90 кгс. Наибольший упрочняющий эффект при окатывании магнетита получен при использовании растворов сульфата окисного железа (65–75 кгс) и серной кислоты (70–75 кгс). Анализ продуктов твердения показал, что ответственными за прочностные свойства окатышей являются 9-водный сульфат окиси железа и основной продукт его гидролиза (Долганин..., 1974, с. 184–188).

Pat. 2779671 (USA) предусматривает использование сульфата цинка для окомкования сульфидных руд. По этому способу влажная шихта прессуется при 70–100 °С.

В другом патенте (Pat. 1467157, England) для упрочнения концентратов сульфидных руд используют сульфаты марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, алюминия и олова. Температуру смешения компонентов шихты (влажность 3–9,5 %) поддерживают при этом не ниже 60 °С, но не выше точки плавления эвтектик, состоящих из связующего и рудной части.

А.А. Орионов применил добавку сульфата натрия (6 %) и извести (3 %). Окатыши из медных концентратов диаметром 10–25 мм подсушивали при 120–140 °С до содержания влаги 1–3 %, после чего

достигаемая ими прочность оказывалась достаточной для загрузки в печь (Основы..., 1961).

Pat. 3819360, USA предусматривает получение таконитовых окатышей с использованием в качестве связки двойной калий-магниевой ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) сульфатной соли. Окатыши перед сушкой до влажности 1–2 % предварительно выдерживают на воздухе при обычной температуре в течение 20–120 мин.

В целом наличие в сульфатных добавках большого количества серы, недостаточная прочность и термостойкость гранул ограничивают их применение областью цветной металлургии.

13.7. Применение железистых цемента

Одним из перспективных направлений в безобжиговом окучивании может стать применение цемента, изготовленных на основе флюсующей и рудной составляющих шихты («рудных» цемента). Эти цементы имели бы минимальное для данного вида сырья количество пустой породы и вредных примесей.

Для окучивания железорудных материалов большой практический интерес могут представить цементы с повышенным содержанием железа и пониженным — кремнезема.

А. Шедель получил цемент из смеси каустифицированного красного шлама и известняка. Цемент достаточно быстро твердел, содержал, %: 25 Fe_2O_3 ; 43,9 CaO ; 10,4 Al_2O_3 и 9,15 SiO_2 , но вследствие колебания химического состава красных шламов получение этого связующего с постоянными свойствами оказалось затруднительным (Шедель).

Более успешными были опыты по получению цемента из смеси железной руды, низкосортного боксита и известняка. Согласно (Pat. 3194673, USA) цементный клинкер состоял преимущественно из четырехкальциевого алюмоферрита и содержал, %: 40–50 CaO , 4–12 SiO_2 , 8–21 Al_2O_3 и 13–35 Fe_2O_3 . Результаты промышленных опытов показали, что брикеты из железной руды с добавкой 12 % цемента, полученные при давлении прессования 240 кгс/см², через 1 сут выдержки в естественных условиях имели прочность на сжатие 147 кгс/см².

Недавно показано, что железистый цемент на основе четырехкальциевого алюмоферрита с сульфатной добавкой может иметь очень высокую прочность. Клинкер, содержащий 25 % двухкальциевого алюмоферрита, 40 % четырехкальциевого алюмоферрита, 20 % четырехкальциевого триалюмосульфата и 15 % сульфата кальция, при водцементном отношении, равном 0,28–0,30, через 5 сут набрал прочность при сжатии 1137 кгс/см² (в образцах-кубиках 1 x 1 x 1 см) (Pat. 4036657, USA).

Львовский и Новочеркасский политехнические институты, а также Воронежский государственный университет проводили исследования по получению и применению для окускования железорудных материалов высокожелезистых быстротвердеющих цементов (Голубева...; А. с. 414307, СССР; А. с. 527389, СССР; Клименко..., 1977; А. с. 334800, СССР; А. с. 560850, СССР). Клинкер содержит 50–95 % двухкальциевого феррита и имеет следующий химический состав, %: 41–56 CaO; 0,1–14 SiO₂; 0,1–6 Al₂O₃ и 31–58 Fe₂O₃ (Голубева...; А. с. 414307, СССР). Для улучшения условий окомкования к высокожелезистому цементу (ВЖЦ) добавляется 0,1–1,0 % извести (А. с. 527389, СССР; Клименко..., 1977). Предложен также цемент, содержащий восстановленное активное металлическое железо и окислы FeO, Fe₂O₃, оказывающие каталитическое влияние на процесс гидратации и способствующие быстрому схватыванию и твердению (А. с. 334800, СССР). Предложен и цемент на основе алюмоферритов кальция (А. с. 560850, СССР). Состав ВЖЦ запатентован за рубежом (Pat. 3793036, USA).

В 1971 г. институт «Уралмеханобр» выполнил работу по окускованию качканарского титано-магнетитового концентрата с использованием ВЖЦ, полученного из этого же концентрата и известняка. Цемент имел следующий состав, %: 34,5 Fe; 49,5 Fe₂O₃; 40,0 CaO; 1,0 MgO; 4,0 SiO₂ и 2,5 Al₂O₃. Брикеты, содержащие 23,0 % ВЖЦ, при упрочнении в нормальных условиях через 7 и 28 сут имели соответственно прочность 43 и 74 кгс/см², а после 6 ч пропарки при 95 °С – 50,9 кгс/см². Окатыши диаметром 16–18 мм при содержании ВЖЦ 30 % через 6 ч пропарки имели прочность только 74 кгс (Лотош..., 1974).

В целом исследования показали, что вяжущие свойства ВЖЦ выражены слабее, чем у связок портландцементного типа. Это вызвано низкой активностью ВЖЦ, которая составляет всего 150–210 кгс/см² во влажной среде (Тихонов..., 1976) и 320 кгс/см² – на воздухе (Клименко..., 1975). Низкое качество ВЖЦ обусловлено невысокой активностью основного его компонента (двухкальциевого феррита). По оценке различных авторов она равна нулю (Окороков), непостоянна (Ли) или составляет 117–210 кгс/см² (Будников...; Береженко...) Короткие сроки схватывания (начало 20 мин, конец 60 мин) (А. с. 414307, СССР; А. с. 527389, СССР) дополнительно затрудняют использование ВЖЦ при окомковании.

Имеющиеся в настоящее время данные показывают, что применение ВЖЦ не дает ожидаемого эффекта по сравнению с портландцементом. Для получения железорудных окатышей удовлетворительного

качества требуется не более 10 % портландцементного клинкера и не менее 20 % ВЖЦ. Состав компонентов шихты, вес. %:

	Fe	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Концентрат	63,5	1,0	2,0	2,5	2,5
ПЦК	4,0	62,5	2,0	22,0	5,0
ЖЦ	34,5	40,0	1,5	4,0	2,5

Однако в этом случае содержание железа в окатышах одинаково или даже ниже при применении ВЖЦ (рис. 13.6), а расходы на высокожелезистую связку существенно превышают стоимость портландцемента.

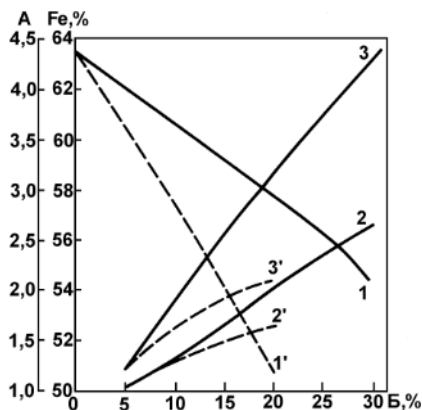


Рис. 13.6. Зависимость содержания Fe в окатышах и их основности А от количества цемента в шихте Б
 1, 1' — содержание Fe, %; 2, 2' — основность $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; 3, 3' — основность CaO/SiO_2 ; 1, 2, 3 — ЖЦ; 1', 2', 3' — ПЦК

При равной себестоимости портландцемента и высокожелезистого цемента использование последнего экономически целесообразно при снижении его расхода до уровня, близкого к расходу портландцемента. Однако это, учитывая минералогический состав (вяжущие свойства ВЖЦ), может оказаться принципиально недостижимым.