

Основные закономерности и кардинальные эколого-экономические преимущества безобжигового окускования

14.1. Основные закономерности

В настоящее время окускование мелких руд и концентратов в основном осуществляется высокотемпературными способами: агломерация и обжиг окатышей. Известны также низкотемпературные (безобжиговые) способы. Общее для всех методов состоит в широком применении добавок (вяжущих и модифицирующих), улучшающих реологические свойства шихты. Только при агломерации и обжиге окатышей в СНГ ежегодно расходуется около 4 млн. т извести и 1 млн. т бентонита. Между тем теоретическим вопросам использования вяжущих в рудоподготовке уделяется недостаточное внимание. В частности, нет даже общепринятого определения этого понятия. Автор разделяет формулировку Н.Ф. Федорова, согласно которой к вяжущим относятся композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа твердое — жидкое, компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие друг с другом, образуя пластичную удобнобрабатываемую массу, превращающуюся при определенных условиях в прочное камневидное тело.

Следует отметить большую практическую ценность этого теоретического определения вяжущих. В металлургии зачастую вследствие нечетких представлений в них включают самые разные вещества, как действительно относящиеся к вяжущим (известь, портландцементы и т.д.), так и не имеющие к ним отношения, например бентонит (пластифицирующая добавка). В то же время каждая из групп существенно отличается по своим потенциальным возможностям и предъявляет различные требования к условиям их эффективного использования. Из вяжущих в окусковании обычно применяют гидравлически твердеющие цементного типа (известь, портландцемент и др.)

В настоящей работе на основании многолетних исследований сформулированы основные выводы автора по физико-химическим процессам в системе гидравлическое вяжущее — рудная часть — вода, определяющие современное состояние теории гидратационного упрочнения в комкуемых металлургических шихтах с минеральными вяжущими.

Исследования выполнены с различными рудной частью (железосодержащей, хромовой, марганцевой, отходами производства и т.п.) и вяжущими композициями (известковыми, магнезиальными, шлаковыми, портландцементом и др.)

Выявлено, что особенности поведения вяжущего в металлургических шихтах обусловлены высокой дисперсностью рудной части. Основная из них заключается в том, что сразу же после увлажнения шихты в ней активно развиваются процессы физико-химического взаимодействия, в которых участвует не только вяжущее, но и рудная часть.

О склонности того или иного материала к физико-химическому взаимодействию с водой можно судить по их гидравлической активности. Результаты определения последней (по поглощению извести насыщенного раствора) для компонентов металлургических шихт в крупности 100 % класса менее 74 мкм свидетельствуют, что она может изменяться в очень широких пределах. В частности, за 48 суток контакта доля поглощенной извести составила, % от массы материала: 0,12 для магнетитового концентрата; 0,74 для обжиг-магнитного концентрата (ОМК); 1,42 для шлама окалины; 1,52 для гравитационно-магнитного концентрата (ГМК); 4,65 для доменного цинксодержащего шлама; 10,1 для бентонита; 16,1 для пыли ферросплавного производства. Сопоставление этих данных с гидравлической активностью эталона (0,60 % для кварцевого песка) показывает, что в ряде случаев, например для магнетитового, а также хромового, марганцевого и т.п. концентратов, гидравлическая активность рудных материалов в несколько раз ниже. У других железорудных концентратов типа ОМК и ГМК она сопоставима с определенной для кварцевого песка, а у бентонита и пылей ферросплавного производства существенно, в десятки раз, ее превышает. Иногда количество поглощенной извести достигает 20–30 % и более массы компонента шихты.

Глубина физико-химического взаимодействия продуктов гидратации вяжущего с рудной частью может быть различной. Наиболее слабой его степенью является их адсорбция, что характерно для шихт, гидравлическая активность рудного компонента которых ниже, чем у кварцевого песка. В этом случае, высаживаясь на поверхности рудных частиц, новообразования создают характерную структуру, весьма похожую на сотовую, которая запаковывает их. Новообразования крайне дисперсны, представлены гелеобразной коллоидной массой, их линейные размеры не просматриваются даже при увеличении в десять тысяч раз, т.е. заведомо меньше сотых долей микрона.

Более глубоким является взаимодействие, при котором адсорбция осложняется образованием контактных зон, т.е. эпитаксиальным сращиванием продуктов гидратации с рудной частью, дополненным хими-

ческим взаимодействием на границе раздела фаз, что характерно для рудных материалов с активностью на уровне кварцевого песка. В частности, в шихте на основе ОМК уже при его смешении с известью и окомковании до 50 % и более гидроксид кальция реагирует со свободными оксидами кремния, алюминия и высокодисперсными оксидами железа рудной части, являющимися наиболее активными обычно и в других системах, образуя различного состава гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция.

Реализация второй схемы чаще всего способствует повышению прочности окускованных материалов. Наиболее интенсивно взаимодействие, при котором протекают не только поверхностные, но и объемные химические реакции между рудным компонентом и продуктами гидратации. При достаточном количестве вяжущего рудный компонент может исчезнуть как самостоятельная фаза. Последнее характерно для материалов с гидравлической активностью на уровне бентонита (пыли ферросплавного производства, осадки нейтрализации сточных вод и т.п.)

На глубину физико-химического взаимодействия и связанную с нею прочность влияют как внутренние параметры самой системы, например кристаллохимические характеристики компонентов шихты, дефектность их структуры, так и внешние (технологические) параметры. Из последних наибольшее воздействие оказывают степень измельчения компонентов, пористость окатышей, температура и влажность среды твердения, механическая активация.

Влияние на процессы физико-химического взаимодействия кристаллохимических характеристик компонентов шихты выявлено лишь в последнее время. Оно весьма интенсифицируется в тех случаях, когда соблюдается принцип ориентационно-размерного соответствия П.Д. Данкова продуктов гидратации и минералов рудной части. В тех случаях, когда принцип выдерживается, может наблюдаться очень высокая прочность. Например, в системе хромовый концентрат — доменный магнезиальный шлак при гидратации возникают многочисленные новообразования, которые относятся к ограниченному числу тех или иных кристаллохимических групп и имеют хорошее совпадение кристаллохимических характеристик. Некоторые из этих соединений имеются в хромовом концентрате (лепидокрокит, антофиллит, пингвит). Как следствие, прочность хромовых окатышей с 10 % шлака достигла 1000 Н против обычной (на уровне 100—200 Н) в других системах с доменным шлаком.

К важнейшим особенностям взаимодействия в системе вяжущее — рудный компонент относится изменение со временем состава новообразований и их прочностных характеристик. Синтезируемые в начальный период гидратные соединения имеют коагуляционную структуру, а си-

лы сцепления частиц сопоставимы с имеющимися в шихте без вяжущего. Через некоторое время коагуляционная структура переходит в гораздо более прочную кристаллическую, при этом ряд свойств шихты скачкообразно изменяется. В десятки раз, например, возрастают прочность окатышей на сбрасывание и силы сцепления частиц. Шихта теряет тиксотропность, т.е. способность к обратимому восстановлению механически разрушаемой структуры. Отсюда следует практически очень важный вывод: шихта должна окомковываться до потери ею тиксотропности, до конца ее схватывания. После этого момента при окомковании образуется большое число зародышей, не увеличивающихся в размерах, или, схватившись, шихта вовсе не окомковывается.

Изложенные теоретические представления лежат в основе разработанного автором нового принципа безобжигового окускования (метода ускоренного твердения), а также позволяют совершенствовать известные ранее способы безобжигового окускования. В частности, они привели к созданию эффективных приемов использования негашеной извести в качестве связки. Первые работы, в которых предлагались способы окускования с обожженной известью различных сортов железных руд, относятся к концу 19 — началу 20 вв. Однако предлагаемые приемы были нетехнологичны, так как требовали специальных и длительных стадий выдержки влажной шихты с негашеной известью для гидратации оксида кальция.

Автором была предложена и реализована на Лисаковском ГОКе в опытно-промышленных масштабах схема подготовки шихты, включающая смешение негашеной извести с влажным железорудным концентратом в одну стадию, механическую активацию шихты в стержневой мельнице до степени гидратации извести 90—95 %, окомкование не полностью загашенной шихты. Схема основана на использовании данных о сорбционном взаимодействии извести с рудной частью. Она оказалась пригодной для других шихт (хромовых, марганцевых, производства силикатного кирпича) и может быть применена при выпуске обожженных окатышей. Прочность сырых окатышей при данной схеме подготовки шихты составляет 50—150 Н (расход извести 2—8 %), т.е. превышает полученную по известным ранее вариантам изготовления в несколько раз. Информация о физико-химическом взаимодействии извести с рудной частью позволила разработать и успешно опробовать в опытно-промышленных испытаниях новый вид активных минеральных добавок, содержащих железо, кремний, алюминий, в качестве которых использован ряд веществ (ГМК, бокситовая руда, циклонная пыль печи ступенчато-взвешенного состояния и т.п.)

В целом основные теоретические положения окомкования и упрочнения металлургических шихт с гидравлически твердеющими вяжущи-

ми укладываются в рамки единой концептуальной феноменологической модели (рис. 14.1).

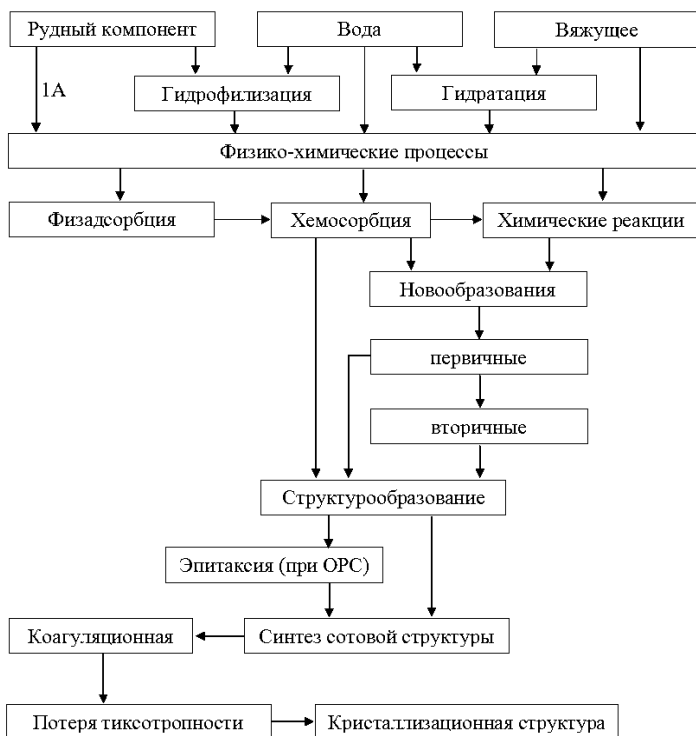


Рис. 14.1. Концептуальная феноменологическая модель физико-химических превращений и структурообразования в комкуемых металлургических шихтах с минеральным вяжущим

В соответствии с данной схемой комкуемые металлургические шихты с минеральными вяжущими являются неравновесными системами, в которых протекают разнообразные адсорбционные и химические процессы, предопределяющие процессы структурообразования. Конкретный характер их определяется химико-минералогическим составом, рядом физико-химических и технологических факторов. Модель позволяет объяснить ряд особенностей структурообразования, в частности:

- необходимость завершения окомкования до потери шихтой тиксотропности;
- существенное возрастание доли коллоидно-химических сил и снижение доли сил капиллярного и молекулярного взаимодействий в окатышах-сырцах, резко повышающее их прочность;

— оптимальность процесса твердения окатышей в среде с переменной влажностью, позволяющей достичь резкого роста прочности образцов (после завершения процесса гидратационного твердения) за счет эффекта их послегидратационного доупрочнения;

— возможность интенсивного нагревания окатышей-сырцов без их разрушения после образования кристаллизационной структуры твердения.

Следует отметить, что концептуальная модель, а также синусоидальная (немонотонная) зависимость содержания диоксида углерода, общего количества связанной воды, воды гидросиликатов и общих потерь массы при нагревании в шихте и вяжущем от продолжительности твердения, синтез менее обводненных новообразований при более высокой общей степени гидратации цемента в присутствии тонкомолотой рудной части впервые сформулированы и экспериментально подтверждены не только применительно к металлургии черных металлов, но и к технологии вяжущих веществ. С позиций концептуальной модели находят удовлетворительное объяснение особенности упрочнения частных систем, разрушения затвердевших структур под влиянием механических и термических нагрузок.

Таким образом, на основании многолетних исследований сформулированы основные положения по физико-химическим процессам в системе гидравлическое вяжущее — рудная часть — вода, определяющие современное состояние теории гидратационного упрочнения в комкующих металлургических шихтах с минеральными вяжущими.

14.2. Сравнительная экономическая эффективность обжиговых и безобжиговых методов окускования

Тезис о необходимости экономии энергетических ресурсов в одной из наиболее энергоемких отраслей металлургии — рудоподготовке — давно стал банальностью и в общем плане не оспаривается. Однако практически реализуемые направления этой экономии в стратегическом плане, по нашему мнению, определены нерационально. Почти все интеллектуальные силы отрасли задействованы на разработке и внедрении локальных усовершенствований в высокотемпературных методах окускования (агломерации и обжиге окатышей), позволяющих в лучшем случае лишь поддерживать прежний уровень энергетических затрат. Между тем, зарубежные и наши данные промышленного использования и опытно-промышленных испытаний свидетельствуют о весьма низких энергетических затратах безобжиговых методов окускования. В частности, использование в Японии предложенного автором метода ускоренного твердения (технология НКК Корака) выявило, что расход электроэнергии составля-

ет $1/3...1/4$ от имеющегося при агломерации и обжиге (Фирма...; Йошикоси..., 1984). Тепловые затраты равны 336 МДж/т продукта, а с учетом производства вяжущих — 588 МДж/т, т.е. около половины потребляемого при агломерации (Производство..., 1983, №344).

Оценка затрат энергии на производство и восстановление обожженных и безобжиговых окатышей технологии Корака показывает, что последний вариант характеризуется вдвое меньшей ее потребностью (Акияма...; Акияма...) К аналогичным выводам приводит сравнение энергетических затрат при производстве безобжиговых автоклавированных и обожженных окатышей (Лотош..., 1986, С. 15). Однако работы (Фирма...; Лотош..., 1986, С. 15) не дают общей картины энергозатрат, так как использованные показатели (расходы топлива и электроэнергии в перерыве окискования и т.д.) носят частный характер. Такую картину позволяет получить разработанный институтом «Уралэнергочермет» метод энергетического анализа технологических процессов, основанный на расчете сквозных затрат энергии — технологических топливных чисел (ТТЧ) — на всех предшествующих и в рассматриваемом перерывах за вычетом вторичных ресурсов в килограммах условного топлива (кг у.т.) на единицу продукции.

В настоящем исследовании расчеты выполнены по методике и данным работ (Лисиенко...; Розин...). Сводные технологические показатели в основном взяты по данным ин-та «Уралмеханобр», использованным при технико-экономическом сравнении способов окискования обжиг-магнитных концентратов (ОМК) Лисаковского ГОКа. Выявлено, что ТТЧ местных вяжущих на основе отходов металлургического производства ниже, чем ПЦК. Технологические топливные числа портландцементного клинкера (ПЦК) рассчитаны исходя из того, что для производства 1 кг его требуется 4200 Дж тепловой энергии, 30 кВт·ч электроэнергии, 1,5 кг известняка и 0,25 кг глины и железосодержащих добавок. При расчетах не учитывали ТТЧ добычи, подготовки и транспортировки топлива (угля, природного газа), в сумме составляющих до 13–14 % от его химической энергии (Лисиенко...)

Сопоставление технологических топливных чисел ускоренного твердения, агломерации и обжига подтвердило высокую конкурентоспособность безобжигового упрочнения по отношению к традиционным способам (табл. 14.1).

Для агломерации, окатышей обожженных и ускоренного твердения ТТЧ составили соответственно 157,2; 114,2 и 65,9 кг у.т./т. Следует отметить, что величины ТТЧ могут изменяться в зависимости от принятого расхода природного газа при обжиге окатышей, коксика и угля — при агломерации. Так, наименьший расход газа при обжиге окатышей из железорудных концентратов в промышленных условиях со-

ставляет $19 \text{ м}^3/\text{т}$, но его расход на окатыши из шламов достигает $150\text{--}200 \text{ м}^3/\text{т}$ (Шкурко), т.е. ТТЧ этого передела может изменяться от 81 до 310 кг у.т./т .

Таблица 14.1

Технологические топливные числа окускования ОМК
различными способами

Материал	ТТЧ, кг у.т./ед	Промышленный расход на 1 т куска при			ТТЧ, кг у.т./ед., предлагаемого способа при		
		агломерации	обжиге окатышей	уск. тверде- нии	агломерации	обжиге окатышей	уск. тверде- нии
Коксик, т (кг)	1369	52,9	—	—	72,4	—	—
Уголь красногорский, т (кг)	1095	22,7	—	—	24,8	—	—
Природный газ, $1000 \text{ м}^3 (\text{м}^3)$	1270	—	45,2	—	—	57,4	—
Электроэнергия, кВт·ч (кВт·ч)	0,388	53,0	49,7	17	20,6	19,8	6,6
Вода техническая, $\text{м}^3 (\text{м}^3)$	0,12	5,2	3,1	3,0	0,6	0,4	0,4
Коксовый газ, $1000 \text{ м}^3 (\text{м}^3)$	117	19	—	—	2,2	—	—
Пар, ГДж (ГДж)	798	—	—	0,25	—	—	11,4
ОМК, т (кг)	39,1	905	905	905	35,4	35,4	35,4
Известняк, т (кг)	9,6	123	123	60	1,2	1,2	0,6
ПЦК, т (кг)	230	—	—	50	—	—	11,5
Итого:					157,2	114,2	65,9
Примечание. Размерность указана для промышленного расхода на 1 т куска.							

Для агломерации при расходе коксика 40 кг/т ТТЧ снижается до 115 кг у.т./т . Еще более существенная разница в ТТЧ, подсчитанных без учета затрат энергии на рудную часть, т.е. прямо отражающих специфику процессов окускования. В этом случае для агломерации, обжига и безобжигового окускования ТТЧ составляют соответственно 121,8; 78,8 и $30,5 \text{ кг у.т./т}$. Таким образом, энергозатраты безобжигового окускования в $2,5\text{--}4,0$ раза ниже, чем в высокотемпературных методах, и минимум во столько же оно более экологически чисто (повышающий коэффициент обусловлен отсутствием на всех стадиях безобжигового окускования образования монооксида углерода, оксидов азота, сернистого газа и незначительными масштабами пылевывоса).

Приведенные расчеты выполнены применительно к крупнотоннажному производству порядка 8 млн т/год окучкованного сырья. Однако эффективность безобжигового окучкования относительно возрастает при переходе на установки небольшой единичной мощности, которые представляются наиболее вероятными при утилизации пылей и шламов. Расход топлива, обусловленный теплопотерями, и удельные капитальные затраты в этом случае увеличиваются в большей степени при высокотемпературных способах. Кроме того, агломерационное и обжиговое оборудование малой единичной мощности промышленностью не выпускаются, а нестандартное оборудование существенно дороже.

Таким образом, в условиях, когда удельные энергозатраты в народном хозяйстве страны втрое превышают уровень, достигнутый в передовых странах Запада, безобжиговое окучкование необходимо рассматривать как приоритетное направление рудоподготовки. В ближайшей перспективе его следует использовать для утилизации вторичных сырьевых материалов (пылей, шламов, осадков сточных вод и др.) металлургических, машиностроительных, химических и аналогичных предприятий.

14.3. Уровень загрязнения окружающей среды

Высокотемпературные методы окучкования являются одним из крупнейших источников загрязнения окружающей среды. Так, доля аглофабрик в выделении пыли составляет около 17, оксидов серы — 46, оксидов азота — 20, оксидов углерода — 55 % от общих выбросов черной металлургии. В свою очередь, на долю последней приходится 15–20 % всех промышленных выбросов в атмосферу.

Запыленность газов агломерационного производства равна 1–7 г/м³. Состав пылей обычно колеблется в пределах, %: 47–57 Fe; 2–12 CaO; 5–9 SiO₂; 1,0–2,5 Al₂O₃; 0,15–0,60 S; 0,01–0,4 Cu; 0,03–0,10 Zn и Pb; 2–5 C. Они грубодисперсны (до 70 % частиц размером 100 мкм и более и до 20 % — крупностью 1–10 мкм). Выход пылей (при их плотности 3,6–4,0 г/см³), а также CO и SO₂ достигает 2,0–2,5 % от массы агломерата. Состав аглогазов: 5–7 % CO₂; 0,7–14 % CO; 2–16 % O₂; 78 % N₂; 0,2–3,0 г/м³ SO₂; 0,4 г/м³ NO_x; 4 мг/м³ HCl и 0,02–0,22 кг/т углеводов. Объем отходящих газов равен 2500 м³/т шихты, а их температура составляет 120–180 °C.

Практически все агломашины оборудованы пылеочистительными устройствами. Первоначальная очистка газов от грубой пыли происходит в сборном трубопроводе, установленном под вакуум-камерами, и окончательно завершается в разнообразном пылеулавливающем обо-

довании. Мировая тенденция в этой части выражена в его замене преимущественно электрофильтрами (степень пылеулавливания 98,0–99,6 %). В России преобладает очистка в батарейных циклонах (степень улавливания 71–83 %). В промышленном масштабе реализована также пылеочистка по схеме электрофильтр — рукавный фильтр. Она позволяет улавливать до 99,6 % цветных металлов (Cd, Hg, As, Pb, Cu, Sn и др.), снизить выбросы диоксинов и фуранов в пересчете на токсический эквивалент (ТЭ) с 10 до 0,1 нг/м³.

Диоксины и фураны представляют наибольшую опасность в аглогазах. Их общий токсический эквивалент на аглофабриках Европы, в том числе в Германии, по некоторым оценкам, достигает 15 кг/год. Это больше, чем выбросы диоксинов из всех европейских источников тепловой энергии. Так, мусоросжигательные установки выбрасывают ежегодно ~ 600 г ТЭ. Допустимое содержание диоксинов в аглогазах находится на уровне 1,0 нг/м³, к которому приближаются, используя двухслойное спекание, очистку газов в скрубберах со сверхтонким распылением воды (Gebert...; Курунов), схему пылеулавливания электрофильтр — рукавный фильтр.

На ряде аглофабрик выполнены технологические мероприятия, которые одновременно с улучшением технических показателей производства снижают начальную концентрацию пыли в газах: увеличены высота агломерационной постели и общая высота спекаемого слоя, внедрены двухслойная загрузка шихты, рециркуляция газов, их отдельный отвод от вакуум-камер агломашин и т.д.

Уловленные пыли агломерационных фабрик обычно возвращают в аглошихту.

Системы очистки аглогазов от газовых примесей находятся в основном на стадии разработки и внедрения. В нашей стране предлагается производить очистку газов от сернистого ангидрида в полых скрубберах, орошаемых известняковой суспензией. Продукты сероочистки предполагается использовать как удобрение для кислых почв и производства гипса.

Сложна также проблема газоочистки от оксидов углерода и азота, которая в нашей стране не решена. За рубежом очистка аглогазов от оксидов азота реализована внедрением восстановления их до N₂ и H₂O на катализаторе (основа — TiO₂). Схема процесса: газ → очистка в электрофильтре → нагрев газа → смешение с аммиаком NH₃ и воздухом → селективное восстановление. ПДК очистки составляет 85 % (Система...).

Для повышения эффективности пылегазоочистки предложен отдельный отвод агломерационных газов: из зон низких и повышенных температур спекаемого материала. Оба потока очищаются от пыли, а

высокотемпературный проходит также газоочистку по отмеченной выше каталитической аммиачной схеме (Paul...)

Значительный пылевынос (1–2 % от массы шихты) сопровождает также производство обожженных окатышей. В наиболее распространенной на территории стран СНГ технологии обжига на конвейерных машинах общая запыленность газов, отсасываемых на них из зон рекуперации и обжига, варьируется в пределах 0,8–11 г/м³. Очистка их от пыли производится в осадительных камерах (степень улавливания 60 %), жалюзийных пылеуловителях (77–87), циклонах (79), батарейных циклонах (91–95), скрубберах (92), электрофильтрах (96). В других точках пылевыделения (перегрузочные устройства, грохоты обожженных окатышей, разгрузочная часть обжиговых машин, чашевые охладители) применяют сухие и мокрые циклоны, гравийные фильтры.

Высокотемпературные методы окускования экологически весьма грязны, требуют значительных эксплуатационных и капитальных затрат. Затруднено их применение для окускования шихт, 100 % рудной части которых представлено высокодисперсными материалами (пылями, шламами).

Заключение

В настоящее время высокотемпературные методы окускования доминируют. Их господство в значительной степени объясняется лишь субъективными причинами, в частности, узкой (только пирометаллургической) подготовкой предыдущих поколений специалистов по окускованию металлургических шихт. В современных условиях агломерация и обжиг окатышей бесперспективны как в экономическом плане (капитало- и энергоемки), так и в плане чрезвычайной экологической опасности. В связи с этим в последнее время более интенсивно ведется разработка методов безобжигового окускования с получением формованного продукта в виде окатышей и брикетов.

