

### **Безобжиговое окускование железосодержащих отходов металлургического предприятия на магнийсодержащих вяжущих**

Выполнены исследования по безобжиговому окускованию техногенных продуктов доменного, сталеплавильного и прокатного переделов Нижнетагильского металлургического комбината: коллоидной и мартеновской пылей, шламов конвертерного производства, отделения утилизации шламов (смесь равных частей конвертерного и доменного шламов), прокатных цехов. Окаатыши упрочняли методами ускоренного (тепловлажностная обработка при 70-90°C и последующая сушка естественная 1-7 суток или с подогревом 1,5 ч при 200°C) и нормального (влажная среда, температура 20°C, продолжительность 7 и 28 суток) твердения. В качестве вяжущих опробованы содержащие магниевый компонент (химически чистый оксид магния, обожженный магнезит и др.), портландцемент или доменные шлаки комбината. Показано, что разработанные магнезиально-шлаковые комбинации позволяют окусковывать все типы техногенных продуктов, включая сильно замасленные. Отмечается, что металлургические свойства окаатышей соответствуют требованиям не только металлургического, но и доменного производства.

В предыдущем сообщении показано, что применение кальцийсодержащих вяжущих для окускования железосодержащих отходов металлургического предприятия с полным циклом производства позволяет получить из некоторых техногенных материалов безобжиговые окаатыши с прочностью, удовлетворяющей требованиям доменного и сталеплавильного переделов. Однако использование таких вяжущих не гарантирует стабильных результатов безобжигового окускования железосодержащих отходов различного состава [1]. Это обстоятельство обусловило поворот в исследованиях к применению более эффективных вяжущих – с магнезиальным компонентом. Ранее вяжущие данного типа, состоящие из 50-90% оксида магния (остальное – портландцементный клинкер) были разработаны и успешно использованы для окускования шламов Челябинского металлургического комбината [2,3]. В этом сообщении на примере Нижнетагильского комбината (НТМК) рассмотрены результаты применения магнийсодержащих вяжущих для решения проблемы утилизации всех возможных железосодержащих отходов современного металлургического предприятия.

Использованные в исследовании отходы НТМК включали материалы доменного, сталеплавильного и прокатного производств. Доменный передел был представлен колошниковой пылью (КП), по химическому составу близкой к среднегодовому для комбината. Отходы сталеплавильного производства состояли из мартеновской пыли (МП), шлама конвертерного производства (КШ) и продукта отделения утилизации шлама (ОУШ), являющегося смесью КШ и доменных шламов, взятых в соотношении 1:1 (по массе). Техногенные материалы прокатного производства включали пробу шламов цеха прокатки широких балок (ПШБ) и две партии шламов старых прокатных цехов (СПЦ). Шламы ПШБ содержали 8% масел, а шламы СПЦ1 и СПЦ2 – соответственно 16 и 6,5%, что отражает практически возможный диапазон изменения содержания масел в этих материалах. Их химический состав, результаты исследования химико-технологических и физико-химических характеристик приведены ранее [1,4].

В качестве немагнезиального компонента вяжущего использовали: смесь передельных и ванадиевых доменных шлаков (СДШ), взятую в цехе шлакопереработки, и передельный доменный шлак (ДШП); измельченную комовую известь, по характеристикам соответствующую промышленной извести. Химический состав и свойства этих материалов даны в работе [1]. Применяли также портландцементный клинкер (ПЦК) Сухоложского цементного завода (состав, %: 4,1 Fe, 62,4 CaO, 22,1 SiO<sub>2</sub>, 5,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,76 ПМПП). Магнезиальный компонент вяжущего был представлен пробами магнезита и доломита, обожженными в лабораторных условиях, оксидом магния марки «ХЧ».

Опыты по окомкованию выполнили на лабораторном барабанном грануляторе (диам. 400 мм), используя навески массой 3 кг. Колошниковую пыль и компоненты вяжущего предварительно измельчали до необходимой крупности (КП имела удельную поверхность 170 м<sup>2</sup>/кг, шлаки и ПЦК – 320-340 м<sup>2</sup>/кг). Железосодержащую часть увлажняли до заданной величины и смешивали с вяжущим. Дополнительное количество воды, необходимое для грануляции, подавали в окомкователь. Продолжительность окомкования составляла обычно 30-40 мин.

Для упрочения образцов использовали: 1) нормальное твердение при обычных температурах с определением прочности на 7 и 28 сутки (НТ<sub>7</sub> и НТ<sub>28</sub>); 2) пропарку при 90-95°С в течение 4-9 ч (П<sub>4</sub> – П<sub>9</sub>); 3) сушку пропаренных окатышей при 200°С 1,5 ч (П + С) или при обычных температурах в течение 1,3,7 суток (ЕС<sub>1,3,7</sub>). Пропарку

окатышей осуществляли на следующий день после их изготовления (спустя 15-20 ч). Для определения прочности образцов на сжатие и сбрасывание с высоты 300 мм использовали окатыши диам. 14-16 мм (среднее по 10 измерениям).

В начале исследований с применением магнийсодержащих вяжущих была опробована известная композиция, состоящая из оксида магния и ПЦК [2]. Условия проведения опытов: влажность железорудной части, содержащей равные доли КП и шлама ОУШ, 5%; механическая активация шихты 5 мин, удельная поверхность доизмельченных КП и ПЦК соответственно 2500 и 3600 см<sup>2</sup>/г.

Результаты оказались положительными (табл. 1). Прочность окатышей, удовлетворяющая требованиям доменного производства, получена даже на чистом ПЦК по режиму  $P_9+EC_7$ . Использование в качестве вяжущего композиции, содержащей 7-9% химически чистого оксида магния и 3-5% ПЦК, на этом же режиме позволило достичь прочности на сжатие 120-130 даН и еще более высокой (148-168 даН) – при сушке пропаренных окатышей (табл. 1, стр. 2, 3). При применении только оксида магния прочность оставалась достаточно высокой (88 и 121 даН, там же, стр. 4). При замене в последнем случае химически чистого оксида магния на обожженный магнезит (1000°С, 1 ч) прочность снизилась (там же, стр. 5), но в смеси с ПЦК ее снижения при пропарке и ускоренном твердении не зафиксировано (там же, стр. 2 и 6). Прочность уменьшалась при замене шлама ОУШ колошниковой пылью или при введении в шихту после ее активации замасленных шламов, то есть при повышении содержания углерода и масел (там же, стр. 7, 8). Однако и в этом случае окатыши удовлетворяли требованиям конвертерного производства.

Таким образом, применение комбинированного вяжущего на основе обожженного магнезита (ОМ) решает проблему получения окатышей с требуемой прочностью из техногенных продуктов НТМК. Последующие исследования свелись к тому, чтобы заменить ПЦК менее дефицитным компонентом. На первый план здесь выходят доменные шлаки, использование которых с добавками-ускорителями твердения (шлакощелочные вяжущие) при безобжиговом окусковании осуществлено ранее [5]. Для исследования первоначально приняли СДШ и, как ускоритель твердения, соду, полагая, что ее применение целесообразно в качестве эффективного десульфуратора в сталеплавильном производстве [6].

Для разработки магнезиально-шлакового вяжущего приняли ОМ, СДШ и соду в оптимальных или близких к этому составах. Специальных исследований по определению оптимума температур и продолжительности обжига магнезита не проводили, ограничившись его термообработкой при 700°C в течение 2 ч (ПМПП снизились с 49-50 до 28,4%). Внешняя и полная удельная поверхность обожженного магнезита составила соответственно 1,3-1,4 и 39,5 м<sup>2</sup>/кг. Последняя величина весьма значительна в сравнении со всеми другими техногенными материалами и может быть одной из причин высокой гидравлической активности обожженного магнезита.

Опыты при продолжительности активации шихты 5 мин показали, что опробованное вяжущее позволяет достичь прочности окатышей по режиму П<sub>9</sub>+ЕС<sub>7</sub>, удовлетворяющей требованиям доменного передела (табл. 2). Оптимальной является композиция, содержащая, %: 7-10 ОМ, 2-5 СДШ и 0,2-0,7 соды (там же, стр. 2-4). Исключение соды ухудшило результаты. Для дальнейших опытов выбрали вяжущее, содержащее 7% ОМ, 5% СДШ и 0,7% соды (рудная часть – 100%). В них уточнили оптимальные составы и дисперсность доменного шлака, влияние продолжительности активации, температуры пропарки и содержания углерода.

Влияние продолжительности механической активации оказалось одним из наиболее существенных, причем выявился ее оптимальный интервал. Он равен времени, за которое внешняя удельная поверхность шихты возрастает на 40-60 м<sup>2</sup>/кг. Верхний предел ограничивается нарастающим явлением возникновения гранул с полисферической поверхностью. Наиболее благоприятно механическая активация сказывается на результатах пропарки, особенно в ее начальный период. Сравнение данных твердения при использовании смеси передельного и ванадиевого шлаков и чисто передельного шлака показывает, что в последнем случае результаты пропаривания и последующей естественной сушки улучшаются. По-видимому, наличие в ванадиевом доменном шлаке значительных (до 10%) количеств оксида титана снижает его гидравлическую активность. Дальнейшие исследования проведены с передельным доменным шлаком.

Изменение температуры пропарки в пределах 65-95°C несущественно сказались на твердении, как и повышение степени измельчения шлака с 250 до 400 м<sup>2</sup>/кг, за исключением роста прочности в первые 4-6 ч тепловлажностной обработки (ТВО). Дальнейшее повышение удельной поверхности доменного шлака несколько увеличи-

ло прочность и приводила к образованию окатышей с полисферической поверхностью. Поскольку снижение температуры ТВО и ее продолжительности, а также затрат на измельчение шлака целесообразны, в качестве оптимальных для промышленных условий следует принять температуру пропарки  $80^{\circ}\text{C}$  и удельную поверхность шлака порядка  $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Важной представлялась численная оценка влияния углерода на упрочнение, так как его колебания в доменном шламе, колошниковой пыли и других техногенных продуктах могут быть весьма значительными (от 4 до 36%). Для исследования из числа имеющихся выбрали железосодержащие компоненты с относительно небольшим содержанием углерода (пробы СПЦ2 и мартеновской пыли), что позволило оценить действие добавок коксика в широком диапазоне. Первые опыты выполнили при продолжительности механической активации 10 мин, что обусловило образование окатышей с полисферической поверхностью (табл. 3, стр. 1, 2), поэтому в последующем снизили ее продолжительность до 5 мин (табл. 3, стр. 3-8), исключив появление таких гранул. Введение коксика (крупность 1-0 мм) ухудшило процесс окомкования, поскольку стимулировало появление мелких окатышей. Что же касается прочности, то она монотонно снижалась с увеличением количества коксика, тем не менее оставаясь достаточно высокой при 20-30%-ном его содержании. Следовательно, разработанное магнезиально-шлаковое вяжущее позволяет отверждать материалы с практически любой возможной долей углерода в рудной части. Отметим, что более высокая прочность при введении 5% кокса в начальных опытах обусловлена увеличенными (на 1,0-1,5 мм) размерами окатышей с коксом (ср. в табл. 3 стр. 1 и 2).

После отработки оптимальных режимов упрочнения окатышей из незамасленных техногенных продуктов с использованием магнезиально-шлакового вяжущего провели опыты с целью замены отдельных его компонентов еще более доступными. В частности, проверили возможность замены обожженного магнезита обожженным доломитом. Окомкование шихты с применением 12% обожженного доломита позволило получить следующие результаты:  $R_{\text{исх}} 2,4$ ;  $P_{4,6,8,9}$  соответственно 14, 16, 16 и 25 даН;  $P_{9+C} - 41$  даН;  $EC_{1,3,7} - 30, 42, 42$  даН;  $HT_{7,28} - 23,36$  даН. Эти результаты несколько хуже, чем на обожженном магнезите. Еще более низкая прочность получена при замене обожженного магнезита на обожженный доломит в комбинированном вяжущем.

После пропарки она не превышала 12 даН; а после сушки – 26 даН. Таким образом, замена обожженного магнезита обожженным доломитом нерациональна.

Исследована также возможность замены соды другой более доступной и дешевой добавкой – поваренной солью. Выяснено, что повышение прочности имеет место при содержании соли 2,0%. В этом случае она у окатышей пропаренных и ускоренного твердения не уступала образцам с содовой добавкой. Однако повышенное содержание поваренной соли в составе вяжущего (окатышей) и известные ограничения на количество щелочных металлов, поступающих в доменную печь, делают предпочтительным использование окатышей с этой добавкой в сталеплавильном переделе, где она выполняет роль десульфуратора.

Положительные результаты упрочнения замазанных техногенных продуктов на магнезиально-шлаковых вяжущих позволили приступить к окомкованию окалиномаслосодержащих осадков (ОМО). Частично проблема была прояснена в опытах на смеси 70% СПЦ-2 и 30% мартеновской пыли (табл. 3), из которых следует, что не возникает затруднений при упрочнении шихты на основе шлама с содержанием масла до 6,0%. Одна из проблем окомкования ОМО заключается в возможных трудностях с механической активацией из-за повышенной пластичности и влажности таких материалов.

В связи с этим провели опыты с окомкованием более замазанных (8%) и неактивированных шламов ПШБ при их доле в шихте 20%. Выявлено, что окатыши с прочностью 35-40 даН, отвечающей требованиям сталеплавильного передела, можно получить, перемешав предварительно шлам ПШБ с обожженным доломитом в соотношении 4:1. Без него прочность образцов снижалась даже при удвоенном расходе вяжущего. Использование для упрочнения шламов ПШБ других композиций, включая содо-шлаковые (1,5% соды + 14% ДШП), обожженный доломит (12%), смесь извести и содошлакового вяжущего (до 22%), дало весьма неудовлетворительные результаты (на уровне исходных гранул). Применение магнезиально-шлаковых вяжущих (7% ОМ + 5% ДШП + 0,7% соды) к более замазанным материалам (СПЦ1 с 16% масла) также дало низкую прочность. Таким образом, лишь в некоторых случаях магнезиально-шлаковое вяжущее может исключить механическую активацию окалиномаслосодержащих осадков, однако этот вариант имеет недостатки. В частности, невелик запас прочности окатышей. Кроме того, вся масса железорудного техногенного

сырья по мотивам прочности и замасленности пригодна только для сталеплавильного передела.

Последующие опыты по окомкованию замасленных шламов провели с механической активацией шихты. Они показали, что обожженный доломит, как и при упрочнении незамасленных шламов, удовлетворительно упрочнял пробу СПЦ2 (40 даН по режиму  $P_9+EC_7$ ), при добавлении к которой 30% мартеновской пыли (наиболее гидравлически активного материала) показатели твердения снижались до 17-27 даН/окат. Использование магнезиально-шлакового вяжущего оптимального состава и расхода (7% ОМ + 5% ДШП + 0,7% соды) позволило достичь прочности окатышей на уровне 65 даН (режим  $P_9+EC_7$ ) независимо от типа шихты. Следовательно, в окатышах с 6,0% масла она не уступает наблюдаемой в образцах из незамасленной шихты.

Труднее оказалась задача окомкования более замасленных шламов: ПШБ (8% масла) и СПЦ1 (16%). Даже удвоенный расход вяжущего не позволил получить прочность окатышей из шламов ПШБ, превышающую 30 даН, и лишь добавление 30-50% колошниковой пыли решило эту задачу. Прочность по режиму  $P_9+EC_7$  составила более 60 даН, а по режиму  $P_9+C^{200}$  достигла 87 даН. Для еще более замасленной пробы СПЦ1 наряду с введением колошниковой пыли потребовалась суточная выдержка замасленной части с вяжущим перед окомкованием, что обеспечивало прочность окатышей ~50-60 даН.

Таким образом, исследования по упрочнению окомкованных шламов на магнезиально-шлаковом вяжущем закончились подбором состава композиций и технических приемов, позволяющих окусковывать все типы техногенных продуктов НТМК, включая сильно замасленные [7]. Механические характеристики окатышей отвечают требованиям не только сталеплавильного, но и доменного переделов.

Лотош Валерий Ефимович, д.т.н., профессор

Галкин Юрий Анатольевич, к.х.н., директор НПФ «Экопроект»

5 декабря 2000 г.

### Библиографический список

1. Лотош В.Е. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1999. № 12. С. 3-7.
2. А.С. 615145 СССР. Связующее для производства безобжиговых окатышей / В.Е.Лотош, В.В.Иванов, О.А.Лабунович и др. // Открытия. Изобретения. 1978. № 26.
3. Лотош В.Е., Веретенников М.С., Горелов А.М. // Институт «Черметинформация»: экспресс-информация. Сер. 3. 1979. № 6. С. 3-5.
4. Лотош В.Е. Изв. вузов. Черная металлургия. 1997. № 10. С. 3-5; 1999. № 8. С. 7-10; 1998. № 10. С. 6-9.
5. Лотош В.Е. Бюл. ин-та «Черметинформация». 1975. № 4. С. 29.
6. Джейн С.Р., Бондаренко А.И. // Институт «ЦНИИЧермет»: вып. «Подготовка сырьевых материалов к металлургическому переделу». 1991. № 2. С. 21-30.
7. Пат. 2113516. Вяжущее для безобжигового окускования / В.Е.Лотош, А.А.Чесноков // Открытия. Изобретения. 1998. № 7.



Таблица 1

## Результаты упрочнения на магнезиально-ПЦК связке

№№ п/п	Вяжущее, % (сверх 100)		Р <sub>исх</sub> , даН/окатыш	Пропарка, ч				P <sub>9+</sub> C <sup>200</sup>	P <sub>9+</sub> ЕС, сут			НТ, сут	
	MgO	ПЦК		4	6	8	9		1	3	7	7	28
1	–	12	2,9	14	17	18	31	65	37	49	72	16	60
2	7	5	3,2	38	46	55	63	148	82	107	120	48	97
3	9	3	3,0	41	43	48	58	168	69	Н.д.	130	51	75
4	12	–	3,1	42	43	43	54	121	53	75	88	58	64
5	12 <sup>1)</sup>	–	2,8	20	18	26	23	44	Н.д.	36	33	38	41
6	7 <sup>1)</sup>	5	3,1	42	56	66	59	145	Н.д.	122	127	75	73
7	7 <sup>2)</sup>	5	3,1	26	29	28	32	64	51	54	61	13	71
8	7 <sup>3)</sup>	5	2,9	23	23	23	25	38	27	Н.д.	41	26	34

Примечания: 1. В № 2-4, 7, 8 оксид магния х.ч., в 5-6 – обожженный магнезит. 2. Рудная часть – КП. 3. К рудной части добавлено 20% замасленных (до 15%) шламов.

Таблица 2

## Результаты упрочнения на связке обожженного магнезита, доменного шлака и соды

№№ п/п	Вяжущее, % (сверх 100)			Р <sub>исх</sub>	Пропарка, ч				P <sub>9+</sub> C <sup>200</sup>	P <sub>9+</sub> ЕС, сут			НТ, сут	
	ОМ	СДШ	сода		4	6	8	9		1	3	7	7	28
1	7	5	–	2,7	24	24	24	28	68	29	Н.д.	60	33	45
2	10	2	0,2	3,1	24	23	25	31	68	Н.д.	55	73	28	43
3	8	4	0,4	3,0	31	28	33	37	80	Н.д.	64	78	14	52
4	7	5	0,7	3,0	22	30	44	44	81	52	Н.д.	70	8	29

Таблица 3

Влияние углерода на прочность окатышей  
(рудная часть, %: СПЦ2 – 70; МП – 30% вяжущее, %: ОМ – 7, ДШП – 5, сода – 0,7)

№№ п/п	Расход кок- сика, %	Р <sub>исх</sub>	Пропарка, ч				П <sub>9+</sub> С <sup>200</sup>	П <sub>9+</sub> ЕС, сут			НТ, сут	
			4	6	8	9		1	3	7	7	28
1	0	2,7	31	32	33	41	68	46	Н.д.	53	28	34
2	5	2,9	32	44	48	55	68	47	Н.д.	54	31	39
3	0	3,6	41	41	40	54	58	Н.д.	68	67	40	49
4	5	3,6	30	Н.д.	Н.д.	36	55	41	62	59	29	35
5	10	3,2	34	Н.д.	Н.д.	44	63	51	64	54	43	41
6	20	2,8	22	23	33	41	48	45	51	51	34	61
7	30	3,4	21	29	28	38	41	41	42	45	30	56
8	40	3,1	15	15	18	21	25	Н.д.	28	Н.д.	23	46