

В.Е. Лотош  
проф., д.т.н.

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

Выполнены исследования по использованию кальцийсодержащих вяжущих применительно к окускованию железосодержащих отходов металлургического предприятия с полным циклом производства (Нижне-Тагильского металлургического комбината). Выявлено, что из некоторых видов техногенных материалов можно получить окатыши с прочностью, удовлетворяющей требованиям доменного передела (60 даН/октыш и более). Необходимым условием повышенной прочности окатышей является применение высокоактивных вяжущих типа портландцементного клинкера и шлакощелочных, свежобразованных или прокаленных при оптимальной температуре отходов.

Введение в шихту замасленных шламов не позволяет получать окатыши с прочностью, превышающей 20-30 даН, что является минимально необходимым для сталеплавильного производства.

Необходим поиск решений, позволяющих достигать устойчивых результатов безобжигового упрочнения окатышей в широком диапазоне изменения химического состава и свойств шихты на основе железосодержащих отходов.

В мировой черной металлургии ежегодно образуется ~50 млн т железосодержащих пылей и шламов. В частности, на 1 т основного продукта получают пылей, кг: агломерационных – 20, доменных – 8-12, а также 4-6 кг доменных шламов; конвертерных – 15-16, электросталеплавильных 3,0-4,5; прокатных и окалины – 33-44 [1].

В настоящее время предложен, опробован и внедрен в промышленную практику ряд технологических процессов переработки пылей и шламов в кондиционные материалы черной металлургии, зачастую с одновременным выделением цветных металлов [2, 3]. При утилизации этих техногенных продуктов все большее распространение получают безобжиговые методы окускования, применение которых повышает эффективность переработки отходов. Ряд таких способов внедрен в промышленную практику [1, 2, 4-8].

Анализ этих и других публикаций показывает, что, все еще сохраняя приоритет в разработке теоретических и технологических основ безобжигового окускования, наша страна по-прежнему не имеет механизмов использования полученных научно-

технических результатов в народном хозяйстве. Вместе с тем применительно к безобжиговому окускованию его кардинальные преимущества в сравнении с высокотемпературными методами (агломерация и обжиг окатышей) по основным технико-экономическим (себестоимость, капитальные и текущие затраты, энергопотребление, технологические топливные числа, др.) и экологическим показателям (3-5 кратное уменьшение степени загрязнения окружающей среды) показаны неоднократно, например в работах [2, 9-11], и никем не оспорены<sup>1</sup>.

Целью этой и последующих публикаций является демонстрация на примере Нижнетагильского металлургического комбината (НТМК) возможностей безобжигового окускования при решении проблемы утилизации всех железосодержащих отходов современного металлургического предприятия с полным циклом производства. Исследования проводили с различными типами связующих. В данном сообщении изложены результаты, полученные на вяжущих известкового типа. Химический состав использованных при исследовании материалов приведен в табл. 1.

Железосодержащие отходы НТМК включали материалы доменного, сталеплавильного и прокатного производств. Доменные шламы (ДШ) были представлены двумя пробами. Составы второй пробы (от доменных печей 1-4) и колошниковой пыли (КП) близки к среднегодовым для комбината. Первая проба доменных шламов (от печей 5, 6) имела более высокое содержание железа и меньшее – углерода. Отходы сталеплавильного производства состояли из мартеновской пыли (МП), шлама конвертерного производства (КШ) и продукта отделения утилизации шлама (ОУШ), являющегося смесью шламов КШ и ДШ, 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). Они содержали масла: шламы ПШБ – 8%, шламы СПЦ-1 и СПЦ-2 – соответственно 16 и 6,5%, что отражает практически возможный диапазон изменения содержания масел в этих материалах. Их химический состав, представленный в табл 1, характеризует обезмасленные образцы.

---

<sup>1</sup> Лотош В.Е. Процессы структурообразования и упрочнения в комкуемых металлургических шихтах с минеральными вяжущими: Дисс. докт. техн. наук. Свердловск, 1991. 517 с.

Результаты исследований химико-минералогического состава и физико-химических характеристик железосодержащих отходов НТМК приведены ранее [12].

В качестве одного из компонентов известковых вяжущих использовали смесь передельных и ванадиевых доменных шламов (СДШ), взятую в цехе шлакопереработки, и передельный шлак (ДШ). Обе пробы были близки по составу к рядовым. Другим компонентом вяжущих являлась комовая известь НТМК, содержащая 84%  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ . Чтобы исключить влияние хранения на качество заводской извести, в ряде случаев взамен нее применяли свежееобожженную лабораторную известь. По характеристикам она соответствовала промышленной извести НТМК, имея максимальную температуру гашения 85-97°C, скорость гашения 25-30с,  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  70-83%, ПМПП 8-12%, внешнюю удельную поверхность 5800 м<sup>2</sup>/кг. Использовали также портландцементный клинкер (ПЦК) Сухоложского цементного завода и добавки-активаторы твердения, в частности соду.

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 – 170 м<sup>2</sup>/кг, негашеная известь – 90% кл.-0,08 мм, шлаки и ПЦК – 320-340 м<sup>2</sup>/кг). Железосодержащую часть увлажняли до заданной величины и смешивали с вяжущим. Известь гасилась влагой шихты, шихту затем механически активировали в течение определенного времени. Некоторые из приемов гидратации извести влагой шихты указаны при изложении результатов работы. Дополнительное количество воды, необходимое для грануляции, подавали в окомкователь. Продолжительность окомкования составляла обычно 30-40 мин.

Для упрочнения образцов использовали: 1) нормальное твердение при обычных температурах с определением прочности на 7 и 28 сут ( $\text{НТ}_7$  и  $\text{НТ}_{28}$ ); 2) пропарку при 90-95°C в течение 4-9 ч ( $\text{П}_4$ - $\text{П}_9$ ); 3) сушку пропаренных окатышей при 200°C 1,5 ч ( $\text{П}+\text{С}$ ) или обычных температурах в течение 1, 3, 7 сут ( $\text{ЕС}_{1,3,7}$ ). Пропарку окатышей осуществляли на следующий день после их изготовления (спустя 15-20 ч). По совокупности механическая активация шихты, пропарка и сушка с подогревом пропаренных окатышей являются новым принципом безобжигового окускования (метод ускоренного твердения), разработанным автором [2]. Для определения прочности образ-

цов на сжатие и сбрасывание с высоты 300 мм использовали окатыши диаметром 14-16 мм (среднее по 10 измерениям).

Исследования показали, что при содержании 10% вяжущего, состоящего из равных долей извести и СДШ (оптимальный состав), окатыши-сырцы имели высокую прочность. На сжатие для образцов из незамасленных материалов (КП, ДШ, КШ, шлам ОУШ) она составляла 3-4 даН/окатыш, а в образцах из мартеновской пыли достигала 7-8 кг. Прочность на сбрасывание во всех случаях существенно превышала 20 раз и далее, как правило, не испытывалась. Однако результаты существенно различались в опытах с использованием лежалых (срок хранения с момента отбора проб из технологических схем до использования – две недели и более) и свежих железосодержащих материалов (не более одной недели после отбора). При использовании лежалых проб прочность на сжатие пропаренных окатышей из КП и МП не зависела от продолжительности их тепловлажностной обработки (ТВО) и составляла 10-14 даН. После сушки с подогревом и естественной она возрастала до 24-37 даН. Прочность окатышей из КП, КШ и шлама ОУШ через 28 сут нормального твердения равнялась 20-24 даН. При этом на примере КП было выявлено, что результаты не улучшались при доизмельчении рудной части, при гашении шихты с подогревом, при изменении соотношения и совместном измельчении компонентов вяжущего, при увеличении расхода до 15%. Как показали дополнительные исследования, выполненные на других материалах, отсутствие положительного эффекта при доизмельчении колошниковой пыли объясняется высоким содержанием углерода в ней. Несколько большая прочность образцов из мартеновской пыли (свыше 30 даН) при сушке с подогревом обусловлена ее существенной гидравлической активностью [12], определяющей синтез дополнительного количества известкового геля на стадии ТВО и его последующее взаимодействие с железорудной поверхностью при сушке.

В опытах впервые зафиксировано снижение внешней удельной поверхности шихты при механической активации. Данное обстоятельство объясняется тем, что при гашении извести, адсорбированной на железорудной части, влагой шихты и последующей механической активации повышение поверхностной активности частиц приводит к их флокуляции.

Окатыши из замасленных шламов прокатного производства после всех режимов твердения имели прочность на сжатие, не превышающую уровня исходных об-

разцов. Добавление этих материалов в количестве 15%, соответствующих их доле в балансе железосодержащих отходов НТМК, к другим пылям и шламам снизило прочность образцов до менее чем 20 даН при всех опробованных способах твердения.

Для улучшения результатов были использованы приемы повышения прочности окатышей, содержащих замасленную часть материалов. В соответствии с изобретением [13], замасленную часть шихты и известь (15% от ее массы), не активируя, окомковывали до размеров 1, 3, 9 мм. Далее на зародыши нанесли оболочку, используя для этого незамасленную активированную часть шихты. Общий диаметр двухслойных окатышей составлял 14 мм. В данных опытах вредное влияние замасленной части было элиминировано и прочность образцов сохранилась на уровне окатышей, не содержащих этой части:  $P_9$  – 17-22 даН; (П+С) – 23-28;  $EC_7$  – 20-33;  $HT_{28}$  – 22-25 даН. Аналогичными оказались результаты исследований с введением предварительно озерненных и неозерненных замасленных шламов в активированную часть шихты.

Таким образом, исследования выявили, что результаты упрочнения лежалых железосодержащих отходов обусловлены фундаментальными причинами (свойствами самих техногенных материалов и примененных вяжущих). Это подтвердили дополнительные опыты с различными видами металлургических шламов, извести и способов ее подготовки. Равную прочность получили при исследовании доменных шламов НТМК и Челябинского металлургического завода, ваграночных шлаков Синарского трубного завода, на извести лабораторной и заводской, при разных вариантах ее введения в шихту и гашения.

Было предположено, что фундаментальным процессом, ответственным за результаты упрочнения, является взаимодействие вяжущего и продуктов его гидратации с поверхностью железосодержащей части; следовательно, стимулирование этого процесса может привести к повышению прочности окатышей. Представлялось целесообразным осуществить это стимулирование за счет повышения поверхностной активности железосодержащей части и использования более эффективных вяжущих. Исследования в определенной мере подтвердили эти предпосылки повышения прочности окатышей.

В качестве железосодержащих материалов с повышенной поверхностной активностью, в соответствии с работой [14], использовали свежееобразованный, а также доизмельченный доменный шлак, термообработанные шлак ОУШ и конвертерный

шлам. Вяжущее, как и в других опытах с известково-шлаковыми композициями, состояло из 5% извести и 5% СДШ.

Высокие результаты получены на свежесформованных доменных шламах (табл. 2, стр 1). Прочность окатышей после 9 час пропарки составил 72 даН, после режима  $P_9+EC_3$  она возросла до 114 даН, после сушки с подогревом – до 134 даН, что, в соответствии с металлургической оценкой (предмет специального сообщения), значительно превосходит требуемый уровень (60 даН для доменного производства).

Положительное влияние термообработки проявилось только при нагревании шлама ОУШ в течение 1 ч при 600°C, причем для всех способов твердения (табл 2, стр 5). В этом случае прочность окатышей НТ и ускоренного твердения также оказалась на уровне, достаточном для их использования в доменном производстве. Положительный эффект в данном случае получен как результат разнонаправленно действующих факторов. С одной стороны, при прокатке значительно (с 7,2 до 0,9 тыс  $m^2/kg$ ) сократилась полная удельная поверхность шлама, что уменьшило интенсивность физико-химического взаимодействия между ним и известью связки. С другой стороны, ПМПП термообработанного материала снизились с 5,4 до 4,2%, что сократило количество гидрофилизированных участков его поверхности, затрудняющих адсорбцию извести на ней. Как следствие, значительно повысилось водопотребление шихты при окомковании, что объясняется процессом регидратации шлама.

Для других шихт положительный эффект термообработки не выявлен, что можно объяснить высоким содержанием в них углерода (в смеси ДШ и КП, ДШ и шлама ОУШ, др) и, дополнительно, высокой удельной поверхности (ДШ).

Эффект доизмельчения (активации) железосодержащей части (на примере ДШ) оказался значительно меньшим, чем достигнутый при использовании свежесформованных или термообработанных материалов, и был более выраженным при НТ (см. стр 1, 3 табл 3). Доизмельчение КП не дало положительного эффекта.

Химическая обработка поверхности (добавление гидратированной извести и СДШ, длительная выдержка в насыщенном растворе извести) не привела к положительным результатам (табл 2, стр 7). В последнем случае по данным химического анализа количество СаО в рудной части возросло до 8,6%, а ПМПП снизились с 10,5 до 5,5%, что свидетельствует о значительном изменении первоначального состава железосодержащего материала, о синтезе продуктов взаимодействия, уже не обладающих тиксо-

тропными свойствами и поэтому бесполезных в последующих процессах окомкования и упрочнения окатышей. Применительно к НТ результаты несколько улучшились при комбинировании вариантов выдержки железорудной части в насыщенном растворе извести и прокатке ее при относительно невысокой температуре (табл. 2, стр 8).

Исследования с более активными, чем известково-шлаковые, вяжущими проведены на шихтах, железосодержащая часть которых состояла из взятых в равных долях КП и шламов ОУШ. В качестве вяжущих первоначально использовали ПЦК.

Применение ПЦК позволило разными способами получить окатыши, по прочности удовлетворяющие требованиям доменного передела (табл 3, стр 1). Последующие исследования свелись к замене ПЦК менее дефицитными и дорогостоящими компонентами. Ими оказались шлакощелочные вяжущие (ШЩВ) на основе СДШ и соды. Использование соды оказывается тем более целесообразным, что она является также активным десульфуратором в производстве чугуна и стали [15]. Выявлено, что при оптимальном количестве соды (1,5%) ШЩВ обеспечивают прочность окатышей припаренных и ускоренного твердения, достаточную для доменного производства (табл. 3, стр. 3). Однако окатыши НТ не имеют удовлетворительного качества. Эти данные согласуются с известными представлениями о том, что использование шлакощелочных и шлаковых вяжущих наиболее эффективно в условиях ТВО.

Выводы. Применение кальцийсодержащих вяжущих для окускования железосодержащих отходов металлургического завода с полным циклом производства позволяет получать из некоторых техногенных материалов безобжиговые окатыши с прочностью, удовлетворяющей требованиям доменного производства (60 даН и более). Прочность значительно выше при использовании высокоактивных вяжущих типа ПЦК и шлакощелочных, свежесформованных или предварительно прокатанных при оптимальных температурах отходов.

Введение в шихту замасленных шламов не позволяет получить окатыши с прочностью, превышающей 20-30 даН, что является минимально допустимым для сталеплавильного производства.

Поскольку применение кальцийсодержащих связок не гарантирует стабильных результатов безобжигового окускования железосодержащих отходов различного состава, то необходим поиск технических решений, позволяющий добиться этого.

05.05.2005





Таблица 2

Прочность окатышей с использованием лежалых, свежеобразованных и лежалых термообработанных железосодержащих отходов, даН/окатыш

	Отход	Особенность отхода	Рисх	Пропарка, ч				П+С	ЕС, сут			НТ, сут	
				4	6	8	9		1	3	7	7	28
1.	ДШ	Лежалый	2,9	4	4	4	5	10	н.д.	12	9	8	13
2.	ДШ	Свежеобразованный	2,5	н.д.	46	55	72	134	95	114	116	38	70
3.	ДШ	Доизмельчен до 160-170 м <sup>2</sup> /кг, загашен с подогревом	3,0	3	7	11	н.д.	23	н.д.	25	25	26	48
4.	ОУШ	Лежалый	2,9	3	3	3	3	14	10	14	16	9	24
5.	ОУШ	Лежалый, прокален 1 ч при 600°С	3,0	16	27	33	42	74	52	н.д.	75	33	69
6.	КШ	Лежалый	3,5	разрушение								14	20
7.	КШ	Лежалый, выдержка в насыщенном растворе извести 7 сут.	2,7	3	3	3	4	9	6	н.д.	9	3	12
8.	КШ	То же + прокалка при 400°С 1 ч	2,5	3	3	3	6	11	н.д.	11	14	24	37

Таблица 3

Прочность окатышей на портландцементном клинкере и известково-шлаковом вяжущем, даН/окатыш

	Связка, %	Рисх	Пропарка, ч				П+С	ЕС, сут			НТ	
			4	6	8	9		1	3	7	7	28
1.	10 ПЦК	2,9	14	17	18	31	65	37	49	72	16	60
2.	0,35 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +10 СДШ	2,8	11	12	18	18	36	н.д.	39	41	14	16
3.	1,5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +10 СДШ	2,8	27	42	45	61	117	59	63	н.д.	7	13
4.	3,0 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +10 СДШ	2,3	23	23	30	31	70	34	н.д.	44	4	5

## Библиографический список

1. Steel Times. 1997. v 225. N 1. p.32.
2. Лотош В.Е., Окунев А.И. Безобжиговое окускование руд и концентратов. – М.: Наука, 1980. – 216 с.
3. Лотош В.Е., Аксенов А.И. // Экология промышленного производства. 1997. №3-4. с. 47-54.
4. Broad A. // Metal Bull. Mon. 1994. Supl. p. 41-45.
5. Hyrley S. // Metal Bull. Mon. 1995. June.
6. Balajec S.R., Callaway P.E., Keilman L.M., etc //Iron and Steelmaker. 1995. v 22. N 8. p. 11-21.
7. Metal Bull. Mon. 1996. Jan. p. 65.
8. Sakamoto N., Takemoto K., Yamamoto N., etc // JSIJ Int. 1995. v 35. N 11. p. 1323-1330.
9. Лотош В.Е., Чесноков А.А. – В кн.: Эффективность внедрения новых технологических процессов в металлургии: Тезисы докладов. – Свердловск. 1986. с. 15.
10. Лотош В.Е., Чесноков А.А. – В кн.: Рациональное использование промышленных отходов в регионе. – Караганда. 1987. с. 33-35.
11. Лотош В.Е. // Изв. вуз. Черная металлургия, 1994. №2. с. 2-3.
12. Лотош В.Е. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. №10. с. 3-5; 1998. №8. с. 7-10; 1998. №10. с. 6-8.
13. Чесноков А.А., Лотош В.Е. Способ окускования шихты. А.с. СССР 1696530. – Открытия, изобретения., 1991, №45.
14. Хопунов Э.А., Лотош В.Е. В кн.: Первое Всесоюзное науч. совещание по экзоэлектронной эмиссии: Тезисы докладов. – Свердловск. 1979. с. 183-184.
15. Лотош В.Е. Технологии основных производств в природопользовании. – Екатеринбург: УрГЭУ. 1998. – 536 с.