

В работе [1] показано, что вид распределения шлаковой связи, ее стеклуемость и восстановимость определяющим образом влияют на разрушение окускованных железорудных материалов. Это позволило найти благоприятный состав силикатного расплава для получения прочных при восстановлении полностью офлюсованных окатышей из низкремнистых концентратов, сформировать в их структуре основные связи, содержащие двухвалентное железо. Добиться этого можно также за счет термической диссоциации гематита [2].

Вопросы определения степени диссоциации гематита α , влияния температуры, различных примесей, а также образования твердых и жидких растворов на термодинамику этой реакции подробно рассмотрены в работе [3]. В реальных системах α определяется исходя из химического состава компонентов шихты и их содержания в смеси, подаваемой на окомкование. Значение α , %, можно определить по формуле

$$\alpha = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дис}} / (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дис}}$ и $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{исх}}$ — количества продиссоциировавшего и исходного гематита. Допуская, что основная часть железа в концентрате связана с магнетитом, который, окисляясь, переходит в гематит, получим

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{исх}} = (C_{\text{к}}/100) \cdot (\text{Fe}_{\text{общ.к}}/100) \cdot 1,43 P_0, \quad (2)$$

где $C_{\text{к}}$ — содержание концентрата в шихте, %; $\text{Fe}_{\text{общ.к}}$ — содержание железа в концентрате, %; 1,43 — коэффициент, учитывающий содержание железа в чистом магнетите и окисление магнетита до гематита; P_0 — масса навески исходной шихты, г.

Количество продиссоциировавшего гематита рассчитывали по содержанию монооксида железа в обожженных окатышах, полагая, что он весь был связан со вторичным магнетитом независимо от его последующего распределения между рудной и шлаковой частями окатыша, т. е.

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дис}} = (\text{FeO}/100) \cdot 3,34 P_1, \quad (3)$$

где (FeO) — содержание монооксида железа в обожженных окатышах, %; 3,34 — коэффициент, учитывающий его содержание в магнетите и пересчет содержания последнего на соответствующее количество продиссоциировавшего гематита; P_1 — масса навески шихты после обжига, г.

В процессе обжига изменение массы шихты происходит за счет удаления летучих из всех компонентов и окисления магнетита. Учитывая это, связь между P_0 и P_1 запишем в виде

$$P_1 = P_0 \left\{ 1 - \frac{C_{\text{к}}}{100} \frac{\Delta M_{\text{к}}}{100} - \frac{C_{\text{ф}}}{100} \frac{\Delta M_{\text{ф}}}{100} - \frac{C_6}{100} \frac{\Delta M_6}{100} + \frac{(\text{FeO})_{\text{к}} + (\text{FeO})}{100} \right\}, \quad (4)$$

где $\Delta M_{\text{к}}$, $\Delta M_{\text{ф}}$ и ΔM_6 — потери массы, г, при прокаливании концентрата, флюса и бентонита соответственно; $C_{\text{ф}}$ и C_6 — содержания флюса и бентонита в шихте, %; $(\text{FeO})_{\text{к}}$ — содержание монооксида железа в концентрате, %.

Подставляя выражения (2) и (4) в формулу (1), получим

$$\alpha = \frac{2,33(\text{FeO}) \left\{ 1 - \frac{C_{\text{к}}}{100} \frac{\Delta M_{\text{к}}}{100} - \frac{C_{\text{ф}}}{100} \frac{\Delta M_{\text{ф}}}{100} - \frac{C_6}{100} \frac{\Delta M_6}{100} + \frac{(\text{FeO})_{\text{к}} + (\text{FeO})}{100} \right\}}{\frac{C_{\text{к}}}{100} \frac{\text{Fe}_{\text{общ.к}}}{100}} \cdot 0,11. \quad (5)$$

Приведенные в работе [3] соображения о влиянии добавок и расплава на диссоциацию гематита были проверены на примере шихт из качканарских титаномагнетитовых концентратов разной степени обогащения, известняка, доломита и бентонита. Бентонит вводили в количестве 1 мас. %. Химический и гранулометрический составы компонентов шихты приведены в табл. 1 и 2. Опыты проводили с цилиндрическими брикетами исходной пористостью 32 — 34 % диаметром и высотой $l = 12$ мм, полученными при давлении 1 ГПа. Степень их разупрочнения при восстановлении оценивали с помощью dilatометрической приставки к дериватографу ОД-102. Два бrikета одновременно нагревали в потоке газа, состоящего из 33 % CO и 67 % CO_2 , близкого по составу к газу в верхних горизонтах доменной печи. В ходе опытов фиксировали изменение температуры T , размера Δl и скорости v изменения размера от времени τ . На рис. 1 приведены типичные dilatограммы образцов, обожженных при 1220 °С (сплошные линии) и 1350 °С (штриховые линии). За показатель металлургической прочности Q

Таблица 1. Химический состав компонентов шихты, %

Компо- нент	K1	K2	K3	Известняк	Доломит	Бентонит
Fe	60,81	62,34	65,17	2,16	0,60	2,38
FeO	25,73	27,11	27,75	0,50	—	0,85
CaO	1,65	0,84	0,88	51,55	30,05	2,25
MgO	2,44	2,52	1,36	0,64	20,04	4,63
Al ₂ O ₃	2,44	2,42	2,42	0,67	0,47	18,41
SiO ₂	5,32	3,32	1,32	1,33	1,31	57,50
MnO	0,12	0,23	0,22	—	—	0,17
TiO ₂	2,34	2,68	2,72	—	—	—
V ₂ O ₅	0,55	0,66	0,65	—	—	—
S _{общ}	0,008	0,004	0,004	—	—	—
P	0,001	0,004	0,004	—	—	0,06
ПМПП	1,04	0,89	0,61	41,66	45,60	9,03

Примечание. K1, K2, K3 — разновидности качканарского концентрата.

принимали логарифм обратного отношения площадей q_i под кривыми разбухания при нагреве до 1000 °C к соответствующей принимаемой за эталон величине q_0 для окисления брикетов основностью 1,3, обожженных при 1300 °C:

$$Q = \lg(q_0/q_i). \quad (6)$$

Рудная часть эталонного образца в диапазоне 550 – 620 °C (рис. 1, сплошная кривая для параметра v) полностью восстанавливалась до магнетита, а брикет самопроизвольно рассыпался. Если $q_i = q_0$, то $Q \rightarrow 0$, т. е. металлургическая прочность таких образцов ничтожно мала. В общем случае при постоянной скорости нагрева Q зависит не только от относительного изменения размера при 1000 °C, но и от температурного интервала разбухания. При одинаковой величине $\Delta l/l_0$ площадь q_i под кривой разбухания тем больше, а величина Q тем меньше, чем ниже температурный интервал разбухания (см. площади под кривыми $ABCE$ и $ADCE$ на рис. 1). Поскольку количество образующейся при восстановлении мелочи пропорционально увеличению размера окатышей при восстановлении [4], а доля вынесенной пыли через колошники зависит от горизонта печи, на котором происходит разрушение, т. е. от температурного интервала, то следует ожидать, что величина Q связана с качеством окускованного сырья. В частности, обнаружили неплохую корреляцию между значениями Q и выходом

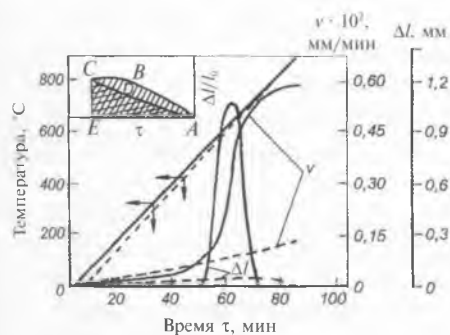


Рис. 1. Дилатогаммы образцов офлюсованных окатышей из разновидности качканарского концентрата K1, обожженных при 1220 °C (сплошные линии) и 1350 °C (штриховые линии)

Таблица 2. Гранулометрический состав компонентов шихты, %

Класс, мм	K1	K2	K3	Известняк	Бентонит
> 0,1	1,7	2,2	1,2	0,2	0,6
0,1 – 0,074	14,0	11,8	9,5	8,4	20,4
0,074 – 0,053	6,9	10,1	10,7	10,5	3,6
0,053 – 0,04	20,5	16,3	14,1	14,8	29,6
0,04 – 0,0	56,9	59,6	64,5	65,3	45,8

мелочи после восстановления во вращающемся барабане, имитирующем условия в верхних горизонтах доменной печи (рис. 2).

Брикеты термообработывали в печи электрического сопротивления (скорости нагрева и охлаждения — 100 °C/мин, скорость фильтрации газа через слой — 0,15 – 0,20 м/с), выдерживали при 950 – 1150 °C до полного окисления титаномагнетита [5], затем обжигали при разных температурах в диапазоне 1200 – 1400 °C в течение 7 мин. Химический анализ обожженных брикетов обнаружил присутствие в них двухвалентного железа (табл. 3). Его появление при полном предварительном окислении свидетельствует о диссоциации гематита. Связь степени диссоциации, рассчитанной по формуле (5), с температурой обжига $T_{обж}$ показана на рис. 3. Как и следовало ожидать, степень диссоциации увеличивается с ростом температуры.

Добавки в шихту брикетов соединений двухвалентных металлов, образующих твердые растворы с магнетитом, должны повысить упругость диссоциации и понизить температуру устойчивости гематита [3]. Поэтому добавка родохрозита позволила достичь величины $\alpha = 30 - 40$ % при 1300 °C (рис. 3, кривая 4). Появление силикатного расплава также приведет к растворению в нем преимущественно магнетита и понижению температуры начала диссоциации гематита. Этим объясняются высокие температуры 1380 – 1400 °C начала реакции диссоциации в окатышах из богатых концентратов, где сумма шлакообразующих оксидов ΣO равна 6,0 %. Увеличение количества шлака за счет оксидов кремния, кальция и алюминия пустой породы или добавок известнякового флюса приводит к интенсивному разложению гематита при 1300 – 1350 °C (табл. 3, рис. 3, кривые 1, 2, 4).

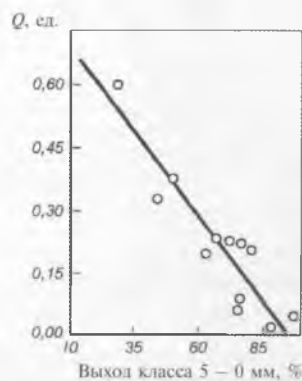


Рис. 2. Зависимость показателя Q качканарских окатышей от выхода класса 5 – 0 мм при динамических испытаниях по методу Линдера

Таблица 3. Металлургические свойства брикетов из обожженных в электропечи качканарских концентратов

Состав шихты		$T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	Состав брикетов, %		B	$\Sigma\text{O}, \%$	$P, \%$	Q
концентрат	флюс		$\text{Fe}_{\text{общ}}$	FeO				
K1	CaCO_3	1220	51,51	0,42	0,87	12,96	6,50	0,08
		1270	57,07	0,60	0,79	12,77	6,30	0,09
		1320	57,36	2,27	0,81	12,83	6,00	0,22
		1350	57,43	7,68	0,84	12,93	1,70	0,68
		1350	56,47	5,33	1,15	13,70	—	0,47
		1300	58,09	3,11	1,09	12,26	4,00	0,40
K2		1320	58,68	3,22	1,09	12,26	7,20	0,10
		1340	58,09	6,84	1,10	12,28	2,00	0,60
		1360	58,09	8,58	1,09	12,27	1,70	0,56
		1260	56,77	1,18	1,58	13,48	6,50	0,46
		1300	57,50	4,44	1,58	13,48	1,60	0,82
		1350	58,08	7,15	1,58	13,48	3,00	0,67
		1350	61,91	1,37	0,73	6,11	10,00	0,00
		1390	62,20	6,21	0,73	6,11	7,30	0,10
		1400	61,91	10,81	0,81	6,11	2,00	0,48
		1270	57,51	0,73	—	12,26	7,80	0,23
K1	Доломит	1320	57,43	2,66	—	12,42	5,60	0,12
		1370	57,80	11,12	—	12,61	2,20	0,67
		1250	56,74	0,68	1,03	11,89	2,70	0,08
K2	$\text{CaCO}_3 + \text{MnCO}_3$	1300	56,10	8,07	1,04	12,19	3,10	0,36
		1330	56,61	10,18	1,07	12,13	1,90	0,62

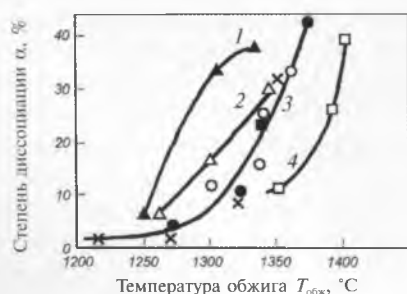
Примечание. B — основность обожженных брикетов; ΣO — сумма шлакообразующих оксидов в обожженных брикетах; P — разбухание при восстановлении до 900°C .

Диссоциация гематита существенно отражается на структуре обогащенных гранул. Специальными опытами установлено различие в строении продуктов железорудных слабодиссоциированных окускованных и диссоциированных до степени 25 — 30 %. Характер восстановления последних определяется взаимодействием газа со шлаковыми связками, содержащими ионы Fe^{2+} .

Из результатов физико-химического анализа следует, что повысить металлургические свойства при восстановлении офлюсованных брикетов и окатышей из качканарских концентратов можно путем образования при обжиге достаточного количества стекловатой связки, формирующейся при растворении магнетита в кальцийсиликатном расплаве. Это подтвержда-

ется данными работы для малокремнистых (3 — 5 % SiO_2) концентратов. Действительно, использование более богатых кремнеземом концентратов при сравнительно низком содержании кальция (основность $B = 0,5 - 0,7$) или при очень быстром охлаждении ($400 - 500^\circ\text{C}/\text{мин}$) предотвращает кристаллизацию расплава с выпадением легковосстановимых фаз на основе трехвалентного железа. При этом образуется трудно восстанавливаемое стекло в практически полностью окисленных материалах. Температурный интервал восстановления окатышей сдвигается к $800 - 900^\circ\text{C}$, а их прочность сохраняется.

В качестве иллюстрации приведены измерения показателя металлургической прочности брикетов разной основности, полностью окисленных и обожженных при $1200 - 1400^\circ\text{C}$ (рис. 4, табл. 3). Увеличение степени диссоциации гематита и, следовательно, содержания магнетита во всех случаях приводило к росту металлургической прочности. Однако содержание магнетита для образования необходимого количества расплава зависит от суммы шлакообразующих оксидов и температуры обжига. Так, при $\Sigma\text{O} = 12,0 - 13,5 \%$ показатель Q остается неизменным при $\alpha \geq 20 - 25 \%$, а брикеты практически не разбухают после восстановления (рис. 4, кривые 1 и 2, табл. 3). Это указывает на достаточно полное экранирование рудных зерен, если в структуре окускованных материалов содержится 18 — 20 % магнетита. В офлюсованных образцах из богатых титаномагнетитовых концентратов, где $\Sigma\text{O} = 6,0 \%$, достичь высоких значений Q удается только при замене половины гематита на магнетит (рис. 4, кривая 3).



Обозначение	x	o	□	▲	■	△	●
Флюс	CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3	$\text{CaCO}_3 + \text{MnCO}_3$	CaCO_3	CaCO_3	Доломит
Концентрат	K1	K2	K3	K2	K1	K2	K1
Основность B	0,80	0,10	0,73	1,05	1,15	1,58	0,80

Рис. 3. Зависимость степени диссоциации α в обожженных в течение 7 мин брикетах из качканарского концентрата от температуры обжига при сумме шлакообразующих оксидов ΣO , равной, %: 1 — 12,0; 2 — 13,5; 3 — 12,5; 4 — 6,0

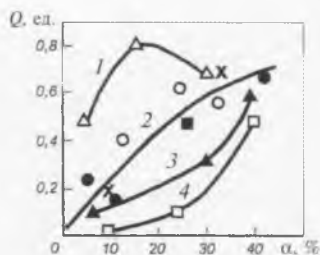


Рис. 4. Зависимость показателя Q от степени диссоциации α в обожженных в течение 7 мин брикетах из качканарского концентрата. Обозначения точек такие же, как на рис. 3. Величина ΣO составляла: 1 — 6,0; 2 — 13,5; 3 — 12,0; 4 — 12,5

При обжиге брикетов с добавкой соединений Mn снижается температура начала диссоциации. Поэтому при $\Sigma O = 12,0\%$ в них образуется 18 — 20 % магнетита при 1280 — 1300 °С. Вследствие малого количества расплава при этих температурах и неполного экранирования гематита металлургическая прочность окатышей несколько ниже, чем в образцах без соединений с марганцем, но с теми же значениями суммы шлакообразующих и степени диссоциации и обожженных при 1350 °С (рис. 4, кривые 1, 4). Однако брикеты, диссоциированные до значения $\alpha = 20 - 25\%$ при 1300 °С более прочны при восстановлении, чем обожженные при той же температуре, но с меньшей степенью диссоциации ($\alpha = 5 - 7\%$).

Таким образом, чтобы повысить металлургические свойства при восстановлении окускованных продуктов из качканарского концентрата, не снижая содержания железа, необходимо предварительно окислить образцы в интервале 950 — 1150 °С, а затем подвергнуть обжигу при 1300 — 1375 °С. Это обеспечивает степень диссоциации гематита $\geq 25\%$ [6]. При плавке таких окатышей в доменной печи выход мелочи класса 5 — 0 мм (ГОСТ 19575—74) снижается в среднем на 5 % (получено расчетом), что уменьшит расход кокса на 0,59 % и увеличит производительность доменной печи на 1,37 %.

Заключение

Установлено, что обязательным условием получения слаборазрушающихся при восстановлении офлюсованных окускованных материалов из концентратов с низким (2 — 4 %) содержанием кремнезема является наличие в обожженных образцах 6 — 8 % монооксида железа. При этом образуется шлаковая связка, содержащая преимущественно железокальцийсиликатное стекло, экранирующее рудные зерна от непосредственного контакта с восстановительным газом. Рекомендовано на Качканарском горно-обогатительном комбинате получать окатыши со степенью диссоциации $\geq 25\%$ при 1300 — 1375 °С. Использование таких окатышей в доменном переделе вместо обожженных в режиме интенсивного нагрева приведет к повышению технико-экономических показателей работы доменных печей.