

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДВОЄГЛАЗОВА АЛІСА ВІКТОРІВНА

УДК 669:162.1:662:788.3 (043)

ДИСЕРТАЦІЯ

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ КОМПЛЕКСНОГО
ФЛЮСУ НА ОСНОВІ ВАПНЯКУ ТА ЗАЛІЗОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ
ЇХ СПІЛЬНІЙ ТЕРМІЧНІЙ ОБРОБЦІ

Спеціальність: 05.16.02 – “Металургія чорних і
кольорових металів та спеціальних сплавів”

136 Металургія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.В. Двоєглазова

Науковий керівник – Бочка Володимир Васильович, д.т.н., професор

Дніпро – 2018

АНОТАЦІЯ

Двоєглазова А.В. Удосконалення технології одержання комплексного флюсу на основі вапняку та залізовмісних матеріалів при їх спільній термічній обробці. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.02 - «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів». – Національна металургійна академія України. – м. Дніпро-2018.

При розробці технології одержання комплексного флюсу заданого складу та властивостей були сформульовані основні вимоги до гранулометричного складу та співвідношення шихтових компонентів. Встановлені основні параметри технологічного режиму виробництва комплексного флюсу.

Також були проведені дослідження щодо заміни вапняку в складі агломераційної шихти комплексним флюсом. Це призвело до збільшення виходу годного на 8,37%, збільшення індексу на удар на 2,96%, росту питомої продуктивності - 16,02%. При заміні вапняку та бентоніту при виробництві окатишів комплексним флюсом зросла їх відновність на 25%, зменшився температурний інтервал повного розплавлення окатишів.

Ключові слова: комплексний флюс, феритно-кальцієва суміш, концентрат, вапняк, залізна руда, вапно, агломерат, гранулометричний склад, рівняння регресії, комбіновані гранули.

ABSTRACT

Dvoeihlazova A. Improvement of the technology of the complex flux obtaining, based on the joint heat treatment of limestone and ore-containing materials. – Qualification scientific work as a manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of candidate of technical sciences, speciality 05.16.02 - "Metallurgy of ferrous and non-ferrous metals and special alloys". National metallurgical Academy of Ukraine. - Dnipro - 2018.

Requirements for the granulometric and the ratio composition of charge components have been formulated. The basic parameters of the technological mode of complex flux production have been established.

The research of the replacement of limestone in the composition of sinter charge by the complex flux was conducted. The results were in the 8,37% increasing of the sinter quality yield, the 2,96% increasing of the sinter strength, and the 16,02% increasing of the specific productivity. The replacing of limestone and bentonite in the pellet charge by the complex flux increased the pellets reduction index by 25% and decreased the temperature range of the complete melting of the pellets.

Keywords: complex flux, ferrite-calcium mix, concentrate, limestone, iron ore, lime, agglomerate, particle size distribution, the regression equation, combined granules.

Список публікацій здобувача.

1. Бочка В. В. Особенности поведения известняка в присутствии железосодержащего материала при совместном спекании / В. В. Бочка, А. В. Двоглазова, А. А. Сова. // *Металл и Литьё Украины*. – 2016. – №7. – С. 17–19

2. Бочка В. В. Влияние крупности известняка на технологические показатели процесса спекания комплексного флюса / В. В. Бочка, А. В. Двоглазова, А. В. Сова. // *Металл и Литьё Украины*. – 2016. – №11-12. – С. 12–15.

3. Бочка В.В. Разработка технологических показателей процесса спекания комплексного флюса из комбинированных гранул// В.В Бочка, А.В.

Двоєглазова, А. В. Сова и др. // *Металл и Литьё Украины*. – 2017. – №8-10. – С. 39–42.

4. Бочка В.В. Исследования влияния добавки железосодержащего материала на степень и скорость диссоциации известняка. // В.В Бочка, А.В. Двоєглазова, А. В. Сова // *Теория и практика металлургии*. – 2017. - №3-4. – С. 10-14

5. Бочка В.В Исследование процесса термической диссоциации известняка в присутствии железорудного концентрата. // В.В. Бочка, А.В. Двоєглазова, А.В. Сова // Коллективная монография №56 «New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering. – Poland- .Częstochowa, 2016. - №56 – Р. 33-36.

6. Спосіб отримання комплексного флюсу (залізофлюсу). Патент на корисну модель №117158 Україна // В.В Бочка, А.В. Двоєглазова, А. В. Сова та ін. // опубл. 26.06 2017 Бюл. №11.

7. Спосіб отримання комплексного флюсу. Патент на корисну модель №115725 Україна - В. В. Бочка, А.В. Двоєглазова, А.В. Сова та ін. // опубл. 25.04.2017 Бюл. №8.

Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

1. Бочка В. В. Дослідження впливу комплексного флюсу на показники агломераційного процесу / В. В. Бочка, А. В. Двоєглазова, А. В. Сова та ін. // *Матеріали конференції «Актуальні проблеми розвитку металургійної науки та освіти*. – 2017. – С. 238–243.

2. Бочка В. В. Обоснование и выбор параметров технологии получения комплексного флюса / В. В. Бочка, А. В. Двоєглазова, А. В. Сова и др. // *Матеріали 15-тої Всеукраїнської науково-практичної конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра*. – 2017. – №1. – С. 268–279.

3. Бочка В.В. Дослідження особливостей аглопроцесу при використанні в шихті комбінованого флюсу. / В. В. Бочка, А. В. Двоєглазова, А. В. Сова та ін. // *Матеріали 41-ої Міжнародно науково-технічної конференції молоді, м.*

Запоріжжя. 20-21 листопада 2014р. – Запоріжжя:ВАТ «Запоріжсталь». - С.15.

4. Двоєглазова А.В. Особенности формирования минералогического состава агломерата различной основности / А. В. Двоєглазова, В. В. Бочка, С. Е. Сулименко // Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції «Литьє. Металургія 2015». г. Запоріжжя. 26-28 мая 2015 г. – Запоріжжя: ЗТПП. - С. 325.

5. Двоєглазова А.В. Дослідження впливу особливостей отримання залізофлюсу високої основності/ А. В. Двоєглазова, Т. В. Кожанов // Матеріали 42-ої Міжнародно науково-технічної конференції молоді м. Запоріжжя. 26-27 листопада 2014р. – Запоріжжя: ВАТ «Запоріжсталь». - С.14.

6. Двоєглазова А.В. Анализ термодинамических характеристик реакции разложения известняка. / А. В. Двоєглазова, В. В. Бочка, А. В. Сова та ін. Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції «Литьє. Металургія 2016». г. Запоріжжя. 24-26 мая 2016 г. – Запоріжжя: ЗТПП. - С. 337.

7. Двоєглазова А.В. Технологія виробництва комплексного флюсу. / А. В. Двоєглазова, В. В. Бочка, А. В. Сова та ін. // Матеріали 43-ої Міжнародно науково-технічної конференції молоді, м. Запоріжжя. 10 - 11 листопада 2016р. – Запоріжжя: ВАТ «Запоріжсталь». - С.14.

ЗМІСТ

	стр.
Вступ	8
1 Сучасний стан, теорія та практика застосування в металургії різноманітних флюсів	14
1.1 Флюси та їх призначення	14
1.2 Вплив флюсу на твердофазні перетворення при спіканні аглом терату	21
1.3 Особливості рідкофазного спікання агломерату різної основності	25
1.4 Вплив основності шихти на якість та мінералогічний склад агломерату	27
1.5 Поліморфізм двокальцієвого силікату та методи боротьби із ним	35
1.6 Існуючі технології отримання комплексного флюсу	39
2 Теоретичне обґрунтування можливості отримання комплексного флюсу, який відповідає вимогам процесів окускування сировини	45
2.1 Обґрунтування вибору технології комплексного флюсу	45
2.2 Теоретичне дослідження процесу дисоціації вапняку в присутності залізовмісного матеріалу	53
2.3 Дослідження можливості утворення з'єднань на основі вапна при взаємодії вапняку із різними оксидами	56
2.4 Механізм протікання реакції дисоціації вапняку в присутності залізорудного матеріалу	
3 Дослідження впливу різноманітних факторів на мінералогічний склад та властивості комплексних флюсів	58
3.1 Дослідження кінетики дисоціації вапняку при суміснім обпалі його із залізорудним концентратом	58
3.1.1. Дослідження ступені та швидкості дисоціації брикетів із вапняку та залізорудного концентрату	59
3.1.2 Дослідження кінетики дисоціації комбінованих гранул із вапняку та залізорудного концентрату	62
3.2 Використання залізної руди в якості залізовмісної сировини при отриманні комбінованих гранул	65
3.3 Дослідження фазового складу та петрографії отриманого комплексного флюсу на основі вапняку та залізовмісної сировини	70

3.4	Математичне моделювання процесу випалу комбінованих гранул на конвеєрній машині КМ-14	80
4	Розробка технології отримання комплексного флюсу заданого складу та властивостей та його використання в процесах окускування сировини	87
4.1	Механізм утворення комбінованих гранул	87
4.2	Вибір оптимальної крупності шихтових матеріалів для розробки технології одержання комплексного флюсу	91
4.3	Параметри спікання комплексного флюсу та тепловий баланс отримання комплексного флюсу	96
4.3.1	Вибір раціональних параметрів спікання комплексного флюсу	96
4.3.2	Тепловий баланс процесу отримання комплексного флюсу	101
4.4	Вплив комплексного флюсу на техніко-економічні показники спікання агломерату	103
4.5	Вплив використання комплексного флюсу при виробництві окатишів	112
	Висновки	118
	Перелік літератури	121
	Додатки	131
	Додаток А. Акт про використання результатів дисертаційної роботи	132
	Додаток Б. Акт про використання результатів дисертаційної роботи	133

ВСТУП

Актуальність роботи. Використання окускованої залізорудної сировини сприяє суттєвому підвищенню ефективності металургійних підприємств. Практика доменного виробництва показала, що, незважаючи на суттєве збільшення використання окатишів, основною залізорудною сировиною для доменних печей є офлюсований агломерат. Пояснюється це порівняно простою технологією виробництва та невисокими вимогами до гранулометричного складу вихідної сировини, її вологості та ін. У той же час слід зазначити, що агломерат має невисоку міцність і значний вміст дріб'язку. Так, вміст фракції 0 – 5 мм в агломераті різних фабрик досягає 10,2 - 26,0%, а при надходженні в доменний цех цей показник зростає до 11,1 - 26,5%. Значний вміст дріб'язку в агломераті суттєво погіршує техніко-економічні показники доменного процесу.

Підвищення якості агломерату та зменшення енерговитрат на його виробництво є основним завданням сучасних агломераційних підприємств України. Однією з основних причин руйнування офлюсованого агломерату є збільшення об'єму двокальцієвого силікату при його модифікаційних перетвореннях в процесі охолодження. У роботах В.А.Уткова, Г.Г.Єфіменко, Д.А. Ковальова та ін. показано, що одно- та двокальцієві ферити, захищають спеченець від руйнування, за рахунок стабілізації двокальцієвого силікату. Одним із можливих способів введення феритів кальцію до складу агломераційної шихти є використання комплексних флюсів. При цьому ефективність реалізації даного заходу значною мірою залежить від способу отримання комплексного флюсу.

У зв'язку з цим удосконалення технології виробництва комплексного флюсу є актуальним питанням для підвищення ефективності процесів окускування залізорудної сировини для доменної плавки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Розглянуті в дисертаційній роботі питання і задачі складають результати

досліджень, що виконані автором та викладені у звіті із науково-дослідної роботи «Наукове обґрунтування та розробка ефективних тепло-масообмінних процесів в інноваційних металургійних технологіях» (номер державної реєстрації 0115U003176). Дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-дослідної діяльності кафедри металургії чавуну Національної металургійної академії України.

Мета та завдання дослідження. Розробка технології виробництва комплексного флюсу шляхом поєднання процесів одержання вапна та феритних сполук.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі передбачалося вирішення наступних задач:

аналіз сучасних технологій отримання комплексного флюсу, їх ефективності, переваг і недоліків;

визначення найбільш раціональних шихтових матеріалів для отримання комплексного флюсу на основі термодинамічного аналізу реакцій взаємодії, що протікають між ними;

визначення оптимального співвідношення шихтових матеріалів та їх крупності на основі експериментальних досліджень;

визначення механізму температурно-теплової обробки комбінованих гранул;

проведення лабораторних спікань для визначення оптимальних показників технології отримання комплексного флюсу (вологості шихти, витрати палива, часу запалювання шихти);

аналіз впливу виду флюсоуючої добавки на процеси окускування матеріалів;

аналіз техніко-економічних показників виробництва агломерату та окатишів при використанні комплексного флюсу.

визначення ефективності використання агломерату на основі комплексного флюсу в доменній печі.

Об'єкт дослідження. Технологія виробництва комплексного флюсу за рахунок поєднання процесів випалу вапняку та виробництва феритів кальцію.

Предмет дослідження. Вплив типу залізовмісного матеріалу, хімічного та гранулометричного складу шихтових матеріалів на властивості та мінералогічний склад комплексного флюсу, вплив крупності шматочків вапняку на товщину накатаного шару залізовмісного матеріалу та визначення ефективності заміни традиційних флюсів комплексним у процесах окускування металургійної сировини.

Методи дослідження. Аналітичні та теоретичні дослідження реакції дисоціації вапняку в присутності залізовмісного матеріалу базуються на фундаментальних положеннях фізичної хімії та теорії металургійних процесів. Аналіз основних термодинамічних показників реакції дисоціації вапняку в присутності залізовмісних матеріалів проводили за допомогою програмного комплексу. Дослідження по вибору оптимального гранулометричного складу вапняку і палива та визначенню ефективності заміни традиційних флюсів комплексним проводили в експериментальній чаші для спікання агломерату у лабораторії кафедри металургії чавуну НМетАУ. Проведення хімічного аналізу отриманого комплексного флюсу проводились в лабораторії кафедри фізичної хімії УДХТУ. Дослідження мікроструктури комплексного флюсу та окатишів, що були отримані із використанням комплексного флюсу, а також визначення товщини накатного шару залізовмісного матеріалу проводились в науково-дослідній лабораторії кафедри термічної обробки НМетАУ. Для досягнення поставленої мети та вирішення сформульованих задач в роботі використані прикладні програми планування експерименту та методи математичного моделювання і математичної статистики. Усі експериментальні дослідження виконані із використанням повіреного і сертифікованого обладнання та устаткування.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Встановлено та підтверджено теоретичними розрахунками першочергове утворення силікатів кальцію при їх спільному знаходженні у вихідній шихті, що містить залізовмісні матеріали, кінетичні можливості відповідної реакції силікатоутворень визначаються концентрацією реагуючих речовин та температурою в реакційному просторі, лімітуючою ланкою процесу утворення є відсутність значних контактних взаємодій між розподіленими частками у реагуючій системі, що компенсується застосуванням накатування вихідної шихти.
2. Отримали подальший розвиток теоретичні основи випалу вапняку в присутності таких матеріалів як залізна руда та магнетитовий концентрат. Встановлено, що при термічній обробці комбінованих гранул за рахунок взаємодії вапна та оксидів рудних матеріалів суттєво підвищується швидкість та ступінь дисоціації вапняку за рахунок протікання екзотермічних реакцій взаємодії свіжовипаленого вапна з оксидами, що входять до складу залізовмісного матеріалу.
3. Розвинуті уявлення щодо впливу типу залізовмісної сировини на мінералогічний склад комплексного флюсу. Встановлено, що отримання комплексного флюсу із високим вмістом феритів кальцію залежить від вмісту SiO_2 в нерудній частині залізовмісного матеріалу, завдяки чому можливо контролювати кількість реагуючих контактів між SiO_2 та CaO та вмістом заліза Fe^{3+} , взаємодія якого з CaO має істотні термодинамічні та кінетичні переваги.

Практична цінність отриманих результатів.

1. Запропонована технологія виробництва комплексного флюсу на конвеєрній машині та технологія виробництва комплексного флюсу в індукційній печі, які дозволяють одержувати комплексний флюс без встановлення додаткового технологічного обладнання та суттєвих змін роботи металургійного виробництва.

2. Розроблені практичні рекомендації щодо вибору технологічного режиму виробництва комплексного флюсу. Показано, що для отримання комплексного флюсу із високим вмістом феритів кальцію крупність вапняку та твердого палива повинна бути, відповідно, в межах 3 - 10 та 0 - 5мм, крупність залізовмісного матеріалу - до 0,01 мм, вологість шихти 5 - 6%, витрата твердого палива на процес 8 - 9%.

3. Результати теоретичних і експериментальних досліджень дисертаційної роботи були використані при розробці проекту реконструкції агломераційних фабрик України в державному підприємстві «УкрдіпроМез» (додаток А), а також використовуються у навчальному процесі на кафедрі металургії чавуну Національної металургійної академії України при вивченні дисципліни «Підготовка металургійної сировини» спеціальності 136 - «Металургія» (додаток Б).

Власний вклад здобувача. Дисертація є самостійною роботою автора, яка базується на теоретичних та експериментальних дослідженнях, виконаних особисто дисертантом.

Автор приймав безпосередню участь у визначенні завдань та мети роботи, у виконанні теоретичних та експериментальних досліджень та обробці результатів. Теоретичні і технологічні розробки виконані дисертантом за консультаційної підтримки наукового керівника. Основні наукові положення, що отримані автором і опубліковані в статтях та доповідях, виконані дисертантом самостійно або в співавторстві

Апробація результатів дисертації. Матеріали роботи були представлені в доповідях на: Міжнародній конференції молоді (м. Запоріжжя 2014, 2015, 2016 р.), міжнародній науково-практичній конференції «Литво. Металургія» (м. Запоріжжя, 2015, 2016 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (м. Київ, 2017 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми розвитку металургійної науки та освіти», присвяченій 100-річчю Г.Г.Єфіменко (м. Дніпро, 2017р.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковані 14 робіт, із них 4 - статті у спеціалізованих наукових виданнях, затверджених ВАК України, 1 - стаття у наукових виданнях інших держав, 2 – патенти на корисну модель, 7 – матеріали наукових конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і додатків. Матеріал дисертації викладений на 136 сторінках, включаючи 48 рисунків, 17 таблиць та 3 додатки. Бібліографічний список містить 102 найменувань робіт вітчизняних і закордонних авторів.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН, ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА ЗАСТОСУВАННЯ В МЕТАЛУРГІЇ РІЗНОМАНІТНИХ ФЛЮСІВ

1.1 Флюси та їх призначення

Сучасне металургійне виробництво в якості вихідної сировини для доменної плавки використовує брикети, агломерат або окатиші. Останні найбільш поширені у виробництві. Агломерат або окатиші можуть бути звичайними або офлюсованими. У даний момент найбільше поширення має офлюсована сировина [1].

Виробництво офлюсованого агломерату має наступні переваги перед виробництвом та застосуванням звичайного агломерату [2]:

- введення вапняних флюсів в агломераційну шихту супроводжується, як правило, збільшенням продуктивності агломераційних машин;
- відновність офлюсованого агломерату вище відновності звичайного;
- добавка вапняку в агломераційного шихту скорочує, а за високої основності повністю виключає добавку його в доменну піч, що зменшує витрату дорогого металургійного коксу на виплавку чавуну,
- покращує тепловий баланс доменної печі і збільшує її продуктивність.

Зниження витрати коксу при заміні в доменній шихті звичайного агломерату та сирого вапняку на офлюсований агломерат обумовлюється скороченням витрат тепла в доменній печі і зменшенням витрат вуглецю на пряме відновлення заліза та інших металів.

Відмінною особливістю офлюсованих агломератів є менший, порівняно зі звичайним агломератом вміст фаяліту і схильність до розпаду – руйнування з плином часу, що пояснюється модифікаційним перетворенням ортосилікату кальцію (Ca_2SiO_4) та наявністю вільного вапна. Руйнування настає тим швидше, чим більше в шихту було введено флюсу. Агломерати

з добавкою вапняку менш стійкі, ніж агломерати з добавкою вапна і вапняного молока.

Для офлюсування використовуються так звані флюси. Флюсами називаються добавки, які додають до складу агломераційної шихти для регулювання мінералогічного складу агломерату та для утворення легкоплавких з'єднань при спіканні [3].

В залежності від складу пустої породи вихідної сировини флюси бувають: основні, кислі і глиноземні. Перші містять головним чином вапно і магnezію, другі, в основному, кремнезем, треті складаються переважно із суміші глинозему та оксиду кремнію. Але так як в більшості випадків порожня порода вихідного кремнійвміщуюча, а індекс основності шлаку має бути 0,9 - 1,4, то найбільш широко і часто застосовують основні флюси, тобто породи і матеріали, що містять CaO і MgO , і що володіють необхідними фізичними властивостями.

Технологічні функції основних флюсів з розвитком технологій суттєво розширюються. На рис. 1.1 приведена еволюція функцій флюсу на прикладі розвитку агломераційного виробництва. Найбільш поширеним видом флюсу є вапняк. Вимоги до вапняку встановлюють нижні межі вмісту CaO і MgO , верхні межі вмісту нерозчинного залишку, фосфору і сірки, а також розмір шматків. Вапняки, що поставляються на фабрики окускування повинні мати крупність 25 - 0 мм, так як вони все одно піддаються дробленню до 3 - 0 мм для виробництва агломерату і 0,1 - 0,3 мм – для виробництва офлюсованих окатишів.

Вапняк спочатку дроблять в шокових або конусних дробарках до необхідного розміру, потім промивають від глини та направляють на грохочення. Після цього дрібна фракція подрібнюється молоткових млинах до крупності 0 - 3мм (фракція 0 - 2мм складає більше 90%) та додають до складу агломераційної шихти [4]. Вапняк приймає участь в процесах мінералоутворення лише тоді, коли в шихті досягаються температури початку дисоціації вапняку (500°C).

Якість вапняку оцінюється за сумарним вмістом оксиду кальцію і магнію, а також по кількості нерозчинного осаду (тугоплавких оксидів) і за кількістю шкідливих домішок - фосфору і сірки, вміст яких має бути мінімальним [5].

Вимоги до хімічного і гранулометричного складу основних флюсів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.1

Вимоги до хімічного складу флюсових вапняків

Складові	Вміст в вапняку, %			
	Звичайний вапняк		Доломітизований вапняк	
	1-й сорт	2-й сорт	1-й сорт	2-й сорт
Оксид кальцію, не менше	50	52	-	-
Оксид магнію, не менше	-	-	7	5
Нерозчинний осад, не більше	2	4	2	4
Фосфор, не більше	0,01	0,01	0,01	0,01
Оксид сірки, не более	0,25	0,35	0,25	0,35
Сума глинозему та заліза, не більше	2	3	2	3

Найважливішою технічною характеристикою, що визначає якість флюсового вапняку, є так звана його флюсуюча здатність (RO_{cb}) [6]. Кількісно вона може бути виражена за допомогою формули:

$$RO_{cb} = (CaO + MgO) - R \cdot B, \quad (1.1)$$

де:- CaO, MgO, R – вміст у вапняку, відповідно, оксидів кальцію, магнію і нерозчинного залишку, %;

- B – основність $(CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$, яка становить 0,9 ÷ 1,4.

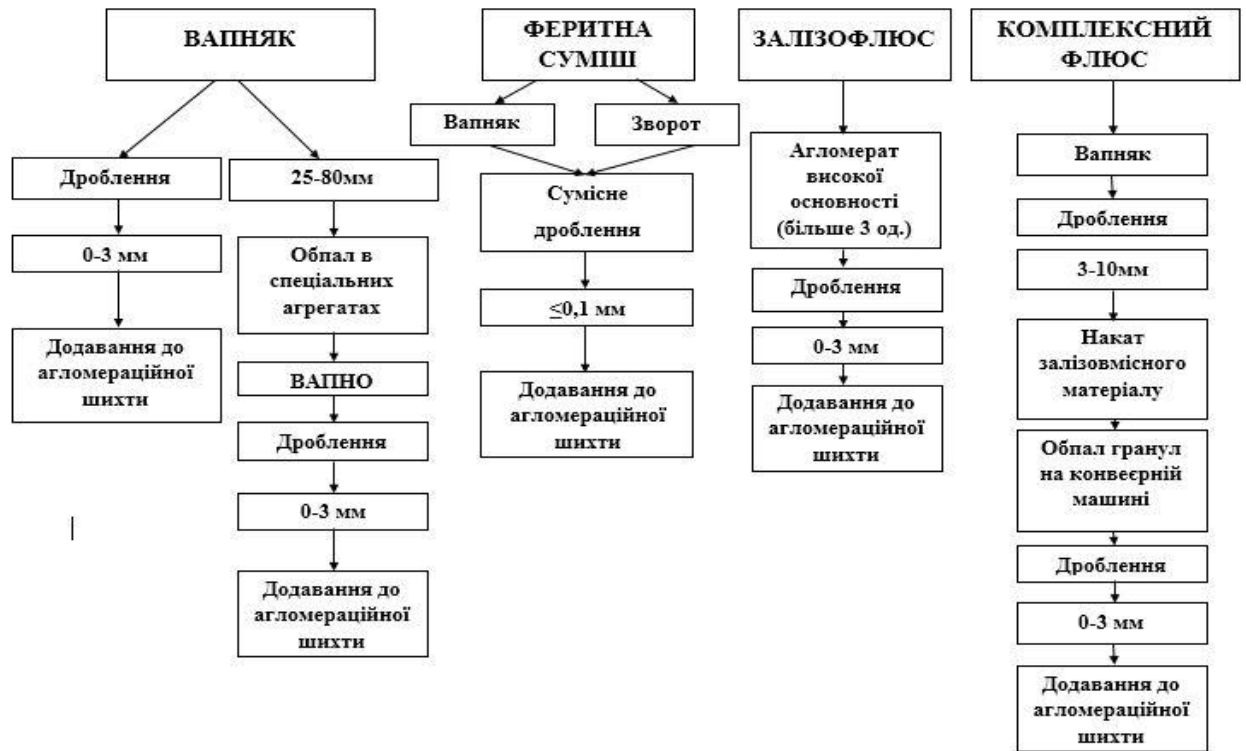


Рис.1.1 – Схема підготовки та використання різноманітних флюсів при виробництві агломерату

Шкідливими домішками вапняку є сірка і фосфор. Вміст сірки у вапняках зазвичай низька і вона видаляється в процесах окускування і доменної плавки. Технічними умовами граничний вміст фосфору визначається 0,01 % для звичайного і 0,005 % для малофосфорного вапняку.

Основними недоліками використання вапняку є велика нерівномірність розподілу його в об'ємі шихти, а також значні витрати теплоти на розкладання вапняку в процесі спікання агломерату.

Перехід на використання в шихті для спікання агломерату тонкоподрібнених матеріалів суттєво розширив вимоги до флюсових матеріалів – вони повинні виконувати окрім флюсуючої здатності такі функції, як: в'язучої речовини та гранулоутворюючих центрів [7]. Такі функції виконує вапно, яке отримують із вапняку шляхом його термічної обробки в агрегатах різної конструкції: шахтні, обертові та інші печі.

Використовують також установки для випалювання вапна під зваженому стані, у киплячому шарі, на спеціальних решітках і т. д.

За ступенем випалу розрізняють вапна м'якого, середнього та сильного випалу. Перші характеризуються відсутністю перепалу і швидким гасінням. У сильно випаленого вапна має місце перепал та для них характерне уповільнене гасіння [8]. В агломераційному процесі застосовують вапно середнього випалу.

Найбільше поширення для випалу вапняку отримали шахтні печі, які представляють собою порожнистий циліндр, що має зовнішній сталевий кожух товщиною близько 1 см і внутрішню вогнетривку кладку, вертикально встановлений на фундаменті. Ці печі характеризуються безперервністю дії, зниженими витратою палива і електроенергії, а також простотою в експлуатації. Будівництво їх потребує відносно невеликих капіталовкладень[9].

Обертові печі для випалювання вапна дозволяють отримувати м'яко випалене вапно високої якості із вапняку та м'яких карбонатних порід (крейди, черепашнику) у вигляді дрібних шматків. Обертові печі допускають можливість повної механізації і автоматизації процесу випалу[9]. Витрата умовного палива в обертових печах значна і досягає 25 - 30 % маси вапна, або 6700 - 8400 кДж на 1 кг вапна. Недоліки обертових печей - велика витрата палива на 1 т потужності, підвищені капіталовкладення і значне споживання електроенергії.

Випал вапняку в печах киплячого шару за техніко-економічними показниками характеризується високими та підвищеними витратами палива та електроенергії 4600-5480 кДж на 1 кг вапна[10].

Застосування в вапняній промисловості установок для випалу карбонатних порід в киплячому шарі дозволяє раціонально використовувати великі кількості дрібних фракцій сировини, що утворюються зазвичай на кар'єрах, а також на заводах, обладнаних шахтними і навіть обертовими

печами. Недоліком цих установок є підвищена витрата палива і електроенергії.

Існують також технології отримання вапна на конвеєрній машині [11-13]. Вапно отримують за рахунок змішування в барабані-окомковувачі вапняку та твердого палива (12%), отриману суміш зволожують водою (до 2% від загальної маси шихти) та укладають на колосникові візки, де відбувається запалювання палива та випалу вапняку.

Вибір типу печі для випалу вапна визначається продуктивністю заводу, фізико-механічними властивостями і хімічним складом вапняку, видом палива і необхідною якістю вапна.

Для вапняних заводів річною потужністю 100 тис.т і більше рекомендуються шахтні агрегати продуктивністю до 200 т/добу і більше або обертові печі продуктивністю до 300 - 500 т/добу. Вапняк з великим вмістом вуглекислого магнію або глинистих домішок, що вимагає випалу при зниженій температурі, слід обпалювати в обертових або шахтних газових печах, в яких простіше регулювати температуру випалу. Конвеєрні машини часто використовуються для випалу вапняку безпосередньо на фабриках окускування металургійної сировини [14].

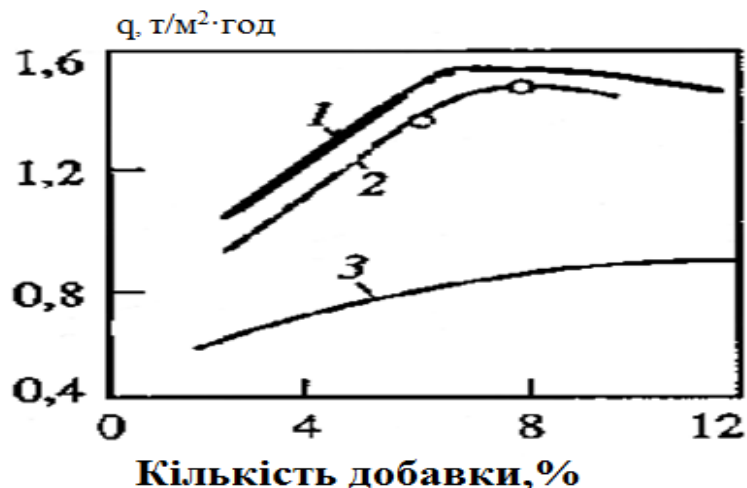


Рис.1.2 - Вплив вмісту вапняку на продуктивність аглоустановки: 1 – вапно; 2 - вапно-пушонка; 3 – вапняк

Вапно активно інтенсифікує процес спікання агломерату. При добавці вапна в кількості 4 - 7% від маси шихти збільшується продуктивність агломераційних машин на 25 - 60%. Добавка вапняку, в цій ж кількості, забезпечує приріст продуктивності в порівнянні з звичайним процесом без добавки флюсу максимум на 10 - 12% (рис.1.2) [15].

Також при додаванні вапна знижуються затрати теплоти на процес дисоціації вапняку. Але необхідно зазначити, що ефективність його використання значною мірою визначається якістю випалу вапняку, кількістю і способом подачі вапна в шихту та його вартістю. Саме тому витрати вапна в шихту суттєво обмежуються та складають всього 4% і використовується воно, як правило, спільно з вапняком. Підвищення вмісту вапна більше 4% призводить до погіршення міцності агломерату.

Враховуючи актуальність задач по зниженню затрат на виробництво окускованої сировини та підвищення продуктивності фабрик окускування, виникла необхідність в новому виді флюсуючої добавки – комплексному флюсі. Комплексний флюс відрізняється від традиційних флюсів тим, що він вносить в агломераційну шихту набір різноманітних сполук, які суттєво покращують умови спікання агломерату та його якість. Процес виробництва комплексного флюсу характеризується високою питомою продуктивністю, технологічністю, а одержуваний продукт відповідає необхідним вимогам для використання його в якості регулятора основності шлаку при заміні їм сирого вапняку в шихті доменних печей. Комплексний флюс являє собою огрудкований нерудний композит, що володіє флюсуючими, в'язучими і одночасно легуючими властивостями. Основність комплексного флюсу, в залежності від його використання, може змінюватися від 3,0 до 20,0.

До таких флюсів відносять феритні суміші (рис.1.1), які є продуктом спільного подрібнення (кр. $< 0,1$ мм) в шарових млинах вапняку та звороту [16]. В такій суміші велика кількість контактів між вапном та Fe_2O_3 , за рахунок чого створюються гарні умови для посиленого утворення феритів кальцію в твердій фазі, покращується змочуванність шихти розплавом,

збільшується кількість розплаву та підвищується якість агломерату. До складу агломераційної шихти феритні суміші додаються в кількості 10%. Але реалізація даної технології суттєво обмежується через необхідність будівництва відділення подрібнення та розробки способу раціонального вводу суміші в аглошихту.

Важливим етапом на шляху виробництва комплексного флюсу є використання в аглошихті подрібненого до крупності 0 - 3 мм залізофлюсу (рис.1.1) [17]. Технологія отримання високоосновного агломерату аналогічна отриманню звичайного агломерату, але відрізняється підвищеною витратою вапняку та палива. Використання залізофлюсу в шихті підвищує продуктивність агломераційної установки та якість агломерату за рахунок введення в шихту готових мінералогічних сполук, особливо феритів кальцію. Така технологія, незважаючи на її достатньо високу ефективність, не отримала розповсюдження через суттєве підвищення собівартості агломерату.

1.2 Вплив флюсу на твердофазні перетворення при спіканні агломерату

Нагрів шихтових матеріалів продуктами горіння вуглецю створює добрі умови для протікання хімічних реакцій взаємодії між твердими фазами складових агломераційної шихти за участю флюсових добавок. Взаємне розміщення будь-яких часток шихти залишається незмінним до початку повного або часткового розплавлення твердої фази. Таким чином, кожна частка шихти може взаємодіяти тільки із безпосередньо оточуючими та контактуючими її частками.

Нагрів шихти від 500 до 700°C здійснюється при спіканні за рахунок просмоктування повітря за короткий відрізок часу – менше 3 хв.

Встановлено, що в твердій фазі ідуть лише екзотермічні реакції [18]. Інша специфічна особливість реакцій в твердій фазі між двома компонентами

– в якості первинного продукту завжди утворюється одна і та ж сполука, склад якої не завжди відповідає відношенню концентрацій реагуючих речовин.

При швидкому нагріві агломераційної шихти в зоні, яка межує із зоною горіння твердого палива, мають значення лише первинні продукти реакцій в твердій фазі. Механізм хімічної взаємодії в твердій фазі заключається в дифузії тих чи інших іонів через кристалічну решітку. Іонна дифузія має місце до тих пір, доки іони, що коливаються в вузлах кристалічної решітки, не отримають відомої вільної енергії, долаючи зв'язку в решітці. Це стає можливим лише при визначеному для даної речовини рівня температури. Така точка зору на механізм хімічної взаємодії в твердій фазі пояснює факт більшого впливу на вихід продукту реакції температури, а не часу взаємодії твердих речовин.

На рис.1.3 приведена схема взаємодії компонентів агломераційної шихти в твердій фазі. Силікати кальцію починають утворюватися на контактах вапна із кварцом вже із 500-600°C, але число таких контактів в офлюсованому агломераті не багато. Тому силікатів кальцію в офлюсованому агломераті невелика кількість.

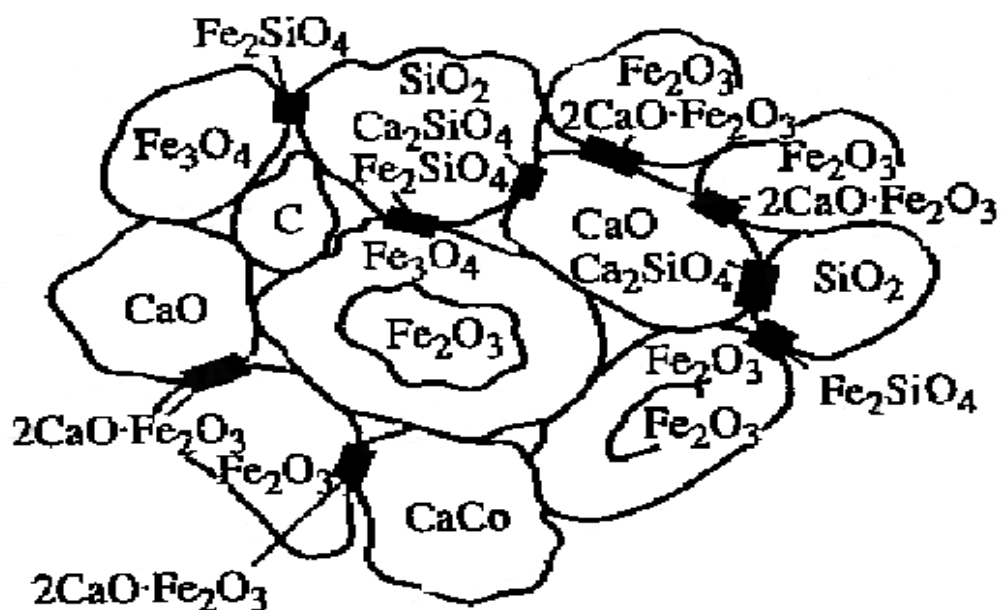


Рис. 1.3 Взаємодія компонентів агломераційної шихти в твердій фазі

На кількість силікатів кальцію також впливає складність синтезу трикальцієвого силікату, схильність його до розпаду в чистому вигляді, особливо у присутності оксидів заліза і їх сполук, практично повна відсутність $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в структурах офлюсованих агломератів. Втім, і менш основні силікати, наприклад $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (волластон), $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (ранкініт), також рідкісні в агломератах. Це пояснюється їх меншою термодинамічною стійкістю в залізистих системах порівняно з залізокальцієвими олівінами $(\text{CaO})_x \cdot (\text{FeO})_y$ [19].

Фаяліт утворюється на контактах часток кварцу та магнетиту. Гематит не реагує з кремнеземом. Утворення фаяліту при спіканні гематитової шихти може відбуватися тільки після відновлення гематиту до магнетиту або в'юститу, або при досягненні температури початку дисоціації гематиту (1350°C). Цьому процесу сприяють відновна атмосфера, нормальний та підвищений витрати коксової дрібниці. Процес утворення фаяліту йде із меншою швидкістю, чим процес утворення феритів. На процес утворення фаяліту має великий вплив витрата палива. Підвищення витрати палива при спіканні агломерату сприяє утворенню фаяліту в твердій фазі, при цьому перешкоджає утворенню феритів кальцію.

Ферити кальцію з'являються при найбільш низьких температурах ($400 - 500^\circ\text{C}$) ще в зоні підігріву шихти. Встановлено, що швидкість утворення феритів кальцію в твердій фазі надзвичайно велика. При 1200°C в суміші порошків вапна і гематиту 74% всього вапна переходило в ферит кальцію за 1 хв [20]. Отже, при будь якій основності через велику кількість контактів $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, низьку температуру початку реакції і високу швидкість її протікання в твердій фазі утворюються переважно ферити кальцію. Для визначення переваги утворення того чи іншого фериту кальцію при спіканні агломераційної шихти аналізуються відомі дані про хід взаємодії відповідних оксидів в різних умовах. Було встановлено, що суміш CaO і Fe_2O_3 при $550 - 600^\circ\text{C}$ дає з'єднання $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, формування решітки якого завершується при 850°C [21]. Близькі результати отримані також В.Я. Лядовою та Є. Ф.

Вегманом [22, 18]. У зв'язку з тим, що магнетит слабо реагує з вапном, утворенню феритів кальцію при спіканні магнетитових офлюсованих шихт сприяють низька витрата палива із окислювальною атмосферою, що дозволяють частково окислити магнетит до гематиту [23]. Кожна частка реагує із тією чи іншою швидкістю взаємодії з усіма контактуючими із нею частками. Було дещо невірно розуміти факт переважного утворення феритів кальцію в офлюсованій шихті як доказ значної величини хімічного споріднення CaO до Fe_2O_3 .

На рис.1.4 показана мозаїчна структура зони горіння, характерна особливість якої полягає в тому, що за відносно низької витрати коксової дрібниці на процес (5 - 7 мас.%) далеко не всі елементарні обсяги шихти містять гарячі паливні частинки. Оскільки товщина зони горіння рідко перевищує 20 - 25 мм, створюються умови, при яких частина повітря, що просмоктується через неї, взагалі не зустрічає на своєму шляху частинок коксової дрібниці.

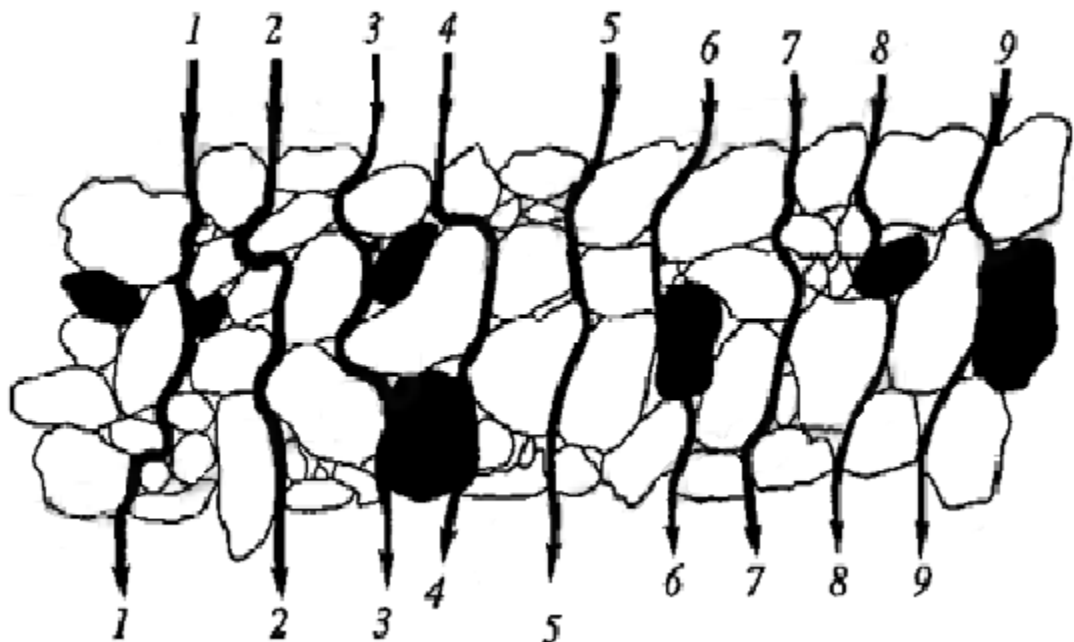


Рис. 1.4 - Схема вертикального розрізу зони горіння твердого палива (без урахування утворення розплаву у цій зоні). Чорне — паливні частинки; біле — рудні частинки і флюси. Стрілками показано напрямки руху струменів повітря 1 - 9

При підвищеній та нормальній витраті палива реакції, що відбуваються в твердій фазі ні в якій мірі не впливають на мінералогічний склад та структуру готового агломерату. Більша частина складних речовин, що утворились в при твердофазному спіканні, дисоціює на більш прості при плавленні шихти (наприклад розпад однокальцієвого фериту).

Реакції в твердій фазі дозволяють отримати в зоні підігріву і в зоні горіння твердого палива нові легко плавкі речовини, плавлення яких є необхідною умовою для отримання достатньої кількості розплаву в зоні горіння.

1.3 Особливості рідкофазного спікання агломерату різної основності

Розм'якшення агломераційної шихти відбувається в верхній зоні її підігріву та в зоні горіння, плавлення агломерату лише в зоні горіння твердого палива.

Очевидним є той факт, що в першу чергу будуть плавитися найбільш легкоплавкі сполуки, такі як олівіни, ферити кальцію та суміш $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{FeO}$, потім фаяліт та інші.

Утворювати легкоплавкі евтектики здатні і силікати кальцію. Так, точки плавлення $\text{FeO} - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ та $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ становлять, відповідно, 1140°C і 1185°C .

Евтектика	Температура плавлення, °C
$\text{CaO}\cdot 9\text{FeO} - 2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1110
$\text{FeO} - 2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1120
$\text{CaO}\cdot 9\text{FeO} - \text{FeO} - 2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1120
$\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	1120
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - 4 \text{CaO}\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	1200
$4\text{CaO}\cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1200
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - 2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1240
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1180

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Остання сполука майже не дисоціює при плавленні, зберігаючись стійкою групою іонів в розплаві.

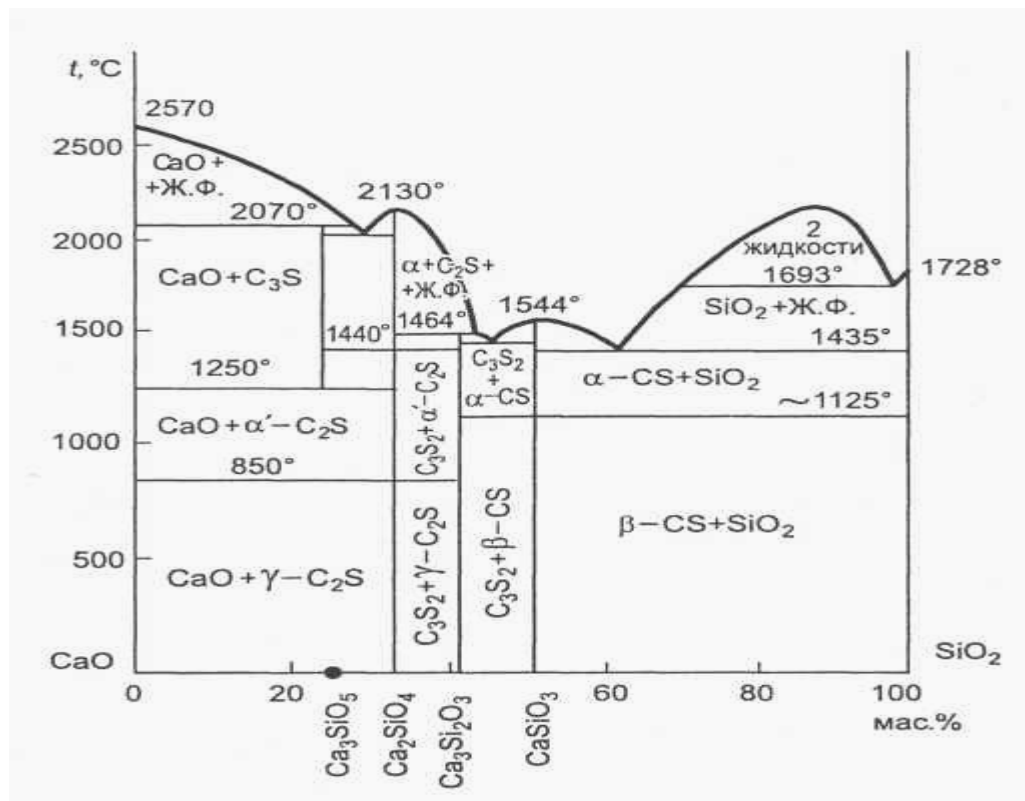


Рис.1.6 – Діаграма стану $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Таким чином речовини, які утворились в твердій фазі, знову розкладаються при плавленні. Тому при нормальній витраті палива на процес кінцева структура агломерату значно відрізняється від структури шихти перед плавленням. Визначаючим фактором при кристалізації розплаву є його основність агломераційної шихти та швидкість охолодження розплаву, від яких залежить кінцевий мінералогічний склад агломерату.

1.4 Вплив основності шихти на якість та мінералогічний склад агломерату

Якість агломерату визначається наступними властивостями такими як: міцність; руйнування при нагріванні та відновленні в доменній печі;

відновність; температура початку розм'якшення і коротким інтервалом розм'якшення [26].

Міцність агломерату визначається будовою його кусків (їх текстурою) та мінералогічним складом.

На Магнітогорському металургійному комбінаті вперше був встановлений інтервал «критичної міцності» агломератів основності 1,4 - 1,6 [27]. Показано, що падіння міцності агломератів відбувається в результаті зміни в їх складі мінерального складу силікатних зв'язок – носіїв міцності готової продукції.

Найнижчу міцність мають агломерати основності 1,0. Для таких агломератів вихід годного складає 61 - 62%. Для всіх агломератів низької основності 1,0 - 1,4 характерний великий розкид показників виходу годного - від 61 до 68%. Потім в інтервалі основності від 1,6 до 2,1 спостерігається область стійкої міцності з показниками виходу годного 62 - 64%. І тільки потім з ростом основності вище 2,1 і до максимально вивченої основності 3,0 міцність зростає від 63 до 74%.

У групі агломератів основності 1,0 - 1,4 причиною мінливості міцнісних властивостей є низька ступінь розвитку процесів утворення розплаву. Серед склофаз агломератів низької основності в обсягах переофлюсованої шихти з підвищенням вмісту палива спостерігаються кристали залізокальцієвого олівіну CaFeSiO_4 , або композиція залізокальцієвого олівіну з двокальцієвим силікатом.

У вузькому інтервалі основності від 1,4 - 1,6 відбувається незначне зниження рівня міцності агломератів від 66 до 64%. При цьому в агломератах при спіканні з'являються склофазы одночасно з олівіновою і висококальцієвою фазою мелілітового складу. Це призводить до зменшення кількості залізовмісних олівінів та до збільшення кількості кальцієвих мелілітів, що і призводить до зниження міцності.

В інтервалі основності 1,6 - 2,1 з'являється область агломератів стійкої міцності. У цій групі агломератів помітно більше склофази, яка розкристалізована до меліліту.

З ростом основності вище 2,1 - 2,3 в агломератах змінюється напрямок мінералоутворення зв'язуючої речовини і замість силікатів носіями міцності стають ферити. Для групи агломератів високої основності характерні високі показники холодної міцності, оскільки феритні зв'язки за своїми показниками перевершують силікатні. Зміна силікатних зв'язок на феритні є причиною різкого підйому міцності готової продукції аж до 75 - 77%.

На рис.1.7 відображено вплив основності на міцність агломерату (вихід фракції >10 мм після барабанного випробування). Вона відноситься до агломератів із руд курської магнітної аномалії. Аналогічна картина тими ж авторами показана для агломератів з магнетитового Лебединського концентрату [28] - для агломератів з концентратів бурозалізнякових керченських руд. Відмінністю останніх є відсутність піків вторинних фаз при основності близько 1,5. Такі піки можуть спостерігатися при невідповідності прийнятих витрат палива оптимальним, що підтверджується і наявністю стрибків прикордонної лінії магнетиту. З урахуванням цієї обставини можна вважати цілком встановленим, що із збільшенням основності агломерату до 1,2-1,5 в його складі зростає кількість і основність олівінної зв'язки [39]. При збільшенні основності олівінів від $x = 0,5$ до $x = 1,0$ межа міцності на роздавлювання зменшується в 2,5 рази; при $x = 1,2$ і 1,5 олівін розсипається при охолодженні від 1100°C.

Із вторинних фаз найбільш небезпечний вплив на міцність агломерату надає олівінове скло. Не випадково рекристалізація фаз агломерату шляхом його термообробки, наприклад, при 850 - 900°C [29], дозволяє скоротити кількість дрібниці 0-5 мм в скіповому агломераті на 2 - 4%. Робота на шихті, що містить до 75% такого агломерату в загальній її масі, дає збільшення продуктивності доменної печі на 1,5% і економію коксу до 2%.

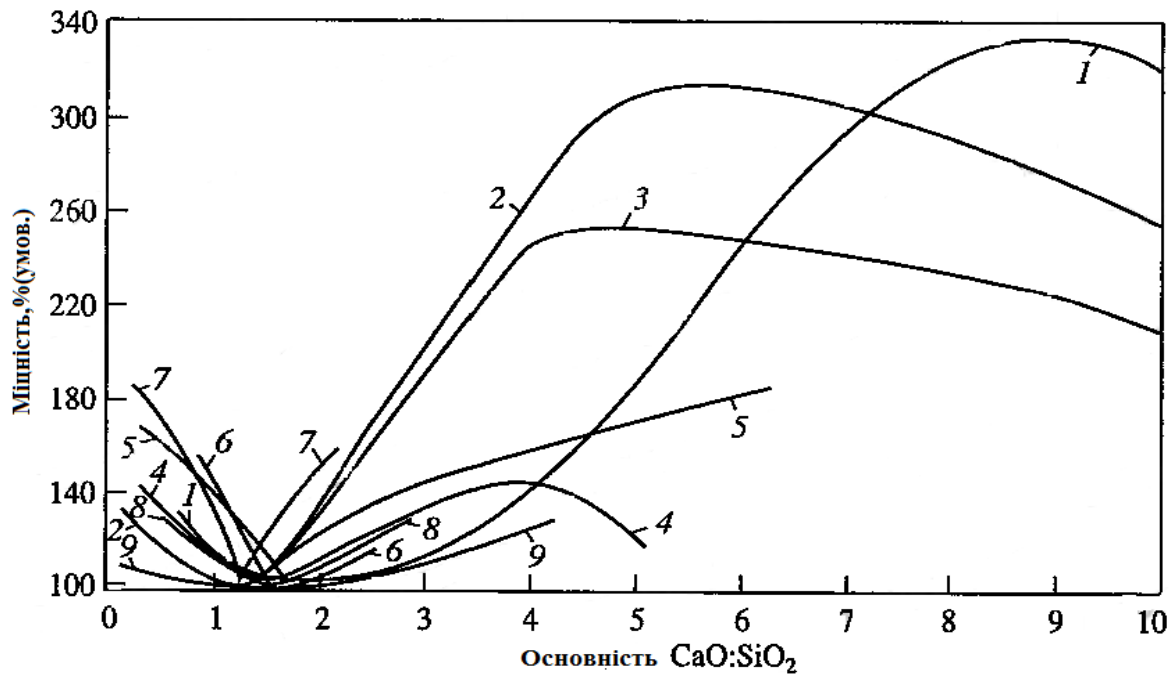


Рис.1.7 - Вплив основності агломерату на міцність в залежності від якості сировини 1-3 — тонкоподрібнений концентрат відповідно багатий, середній і бідний залізом); 4 - суміш руд; 5 — суміш тонкого концентрату і пиловатих руд; 6 — природно руда; 7 — гематитова руда; 8, 9 — суміш руд

Міцність спека починає різко знижуватися з основності 0,4 - 0,5, при якій в структурі агломерату з'являється Ca_2SiO_4 . Мінімальна міцність агломерату відповідає основності 1,3 - 1,5. Подальше збільшення основності призводить до появи Ca_3SiO_5 , не схильного до поліморфного перетворення. Зменшується кількість крихкого скла, з'являється нова міцна зв'язка — ферити кальцію; структура агломерату (всередині блоків) стає більш однорідною. Все це сприяє підвищенню міцності агломерату. Таким чином, високоосновний агломерат виявляється таким же міцним, як і неофлюсований агломерат [28].

Е. Ф. Вегманом в 1965 р. встановлено, що шматок агломерату не є однорідним і являє собою систему блоків (згустків речовини), розділених великими порами неправильної форми (рис1.8) [30]. Блоки зварені один з одним по поверхні, і текстура шматка в цілому нагадує будову виноградного грона. Незалежно від особливостей форми і розмірів блоки мають однакову

концентрично-зональну будову. Периферійна зона блоку складається головним чином з кристалів магнетиту, між якими знаходиться невелика (5 - 10%) кількість силікатною зв'язки і скла. Ближче до центру розташований проміжна зона з підвищеним (10 - 30%) кількістю зв'язки.

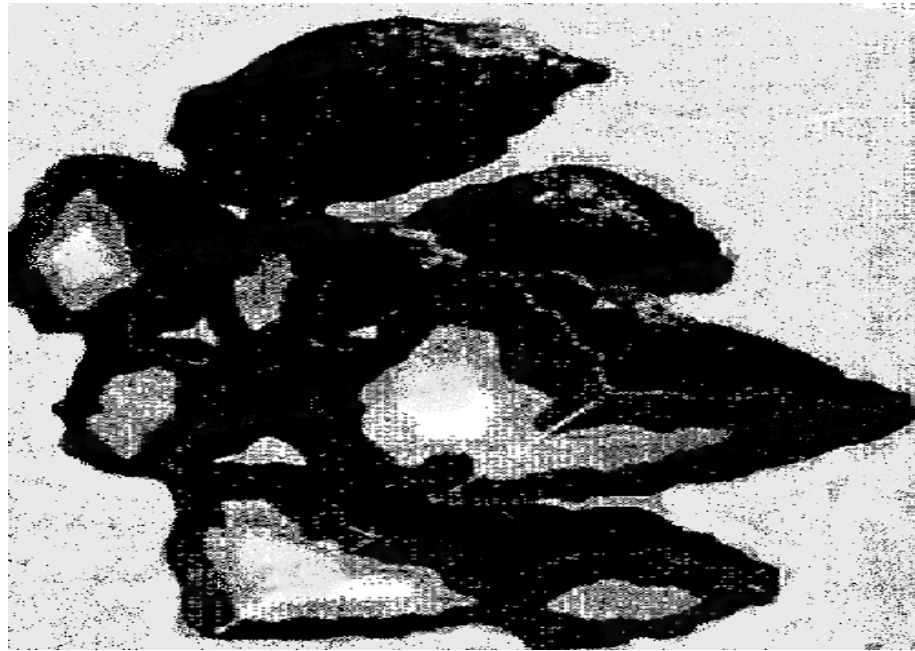


Рис.1.8 - Об'ємна картина блочної будови агломерату

Нарешті, в центрі блоку завжди є одне або кілька силікатних «озер», які на 60 - 80% складаються із олівину. Тут серед маси силікатів і скла розташовані дендрити магнетиту, його скелетні кристали, евтектики олівін-магнетит, силікати кальцію. Залишки руди зустрічаються тільки в периферійній зоні блоку, а залишки коксової дрібниці тільки в його центральній частині. Пористість в межах блоку тонка. Форма перерізу пор близька до круглої. Абсолютні розміри блоків збільшуються по мірі укрупнення коксової дрібниці, що використовується для спікання.

Теорія формування блоків, запропонована Е. Ф. Вегманом, пов'язує їх походження з утворенням згустків розплаву навколо палаючих частинок коксової дрібниці. Після займання частинок коксової дрібниці навколо них утворюються згустки розплаву. Розміри згустків ростуть і, нарешті, вони починають торкатися один одного. Після вигорання частинок палива розплав

оохолоджується і кристалізується в першу чергу в найбільш холодній периферійній зоні блоку.

Першим виділяється з рідкої фази магнетит і розплав відтісняється в найбільш гарячу центральну частину блоку. Силікатний розплав, збіднений оксидами заліза, кристалізується останнім, утворюючи центральне силікатне озеро. Дрібні пори всередині блоків є результатом проходження повітря і відхідних газів через розплав.

В ході спікання з шихти вигорає коксова дрібниця (15 - 20%) [31]. Отже, об'єм розплаву на 25 - 40% менше об'єму шихти. При утворенні литих блоків між ними неминуче виникають великі усадочні раковини. Для агломератів з руд і концентратів КМА обсяг міжблокових пір складає 22 - 38%, що підтверджує висловлену вище гіпотезу. Блокова текстура шматків в готовому агломераті найбільш чітко проявляється у верхній і особливо в середній його частинах. Поблизу колосникових ґрат тепловий рівень процесу зростає, тому тут утворюється монолітний литий шматок агломерату.

При перевантаженнях і транспортуванні агломерату, як показали дослідження [32, 33], в першу чергу руйнуються зв'язки між блоками. При цьому шматок агломерату розсипається на окремі блоки або їх групи (процес «індивідуалізації»). Що стосується самих блоків, то вони є стійкими утвореннями із литою концентрично-зональною структурою. Для їх руйнування потрібні витрати значної кількості енергії. Оскільки блоки формуються навколо палаючих частинок твердого палива, їх розмір визначається крупністю паливних частинок. Тонкі частинки коксової дрібниці (< 0,5 мм) згорають занадто швидко і не можуть створити навколо себе блоків. Оптимальними з точки зору міцності, є блоки розміром 15 - 20 мм, що виникають навколо частинок коксової дрібниці діаметром 1 - 3 мм

Добавки в агломераційну шихту руд з глиноземистою порожньою породою дозволяють підвищити основність, при якій в структурі агломерату з'являються силікати кальцію, тобто зменшити їх кількість в готовому агломераті для підвищення міцності спека. М. М. Якубцинер в 1940 р.

встановив, що на міцність спека сприятливо впливає присутність доломітизованого вапняку (Ca, Mg) (CO₃) у шихті [34]. Магній при кристалізації входить в решітку Ca₂SiO₄ і запобігає поліморфному перетворенню β-Ca₂SiO₄ → γ-Ca₂SiO₄. При спіканні криворізьких руд з витратою коксової дрібниці (5 - 6%) введення в агломерат 3% MgO знижує вихід дрібниці (< 5 мм) після барабанного випробування з 22 - 25% до 17 - 20%. В даний час доломітизований вапняк додають в агломераційного шихту на більшості аглофабрик світу.

Відновність агломерату, як це було показано в дослідженні К. К. Шкодін[35], пов'язана в основному з поверхнею пор, доступних газу-відновнику. Незначною мірою на відновність впливає і мінералогічний склад агломерату. Зокрема, відновність знижується, якщо в агломераті присутні важковідновні фази: фаяліт (Fe₂SiO₄), Са-олівін, браунміллеріт (4CaO-Al₂O₃) і скло. Відновність офлюсованого агломерату змінюється із збільшенням основності за екстремальної залежності. Максимум відновності відноситься до основності агломерату CaO/SiO₂ = 1,4 - 1,5. Як показав досвід, відновність офлюсованого агломерату в даний час відповідає сучасним вимогам доменної технології.

Температура початку розм'якшення у відновній атмосфері неофлюсованих агломератів, агломератів основністю 0,5 - 0,7 і 2 - 4 становить, відповідно, 1100 - 1150°C, 1050 - 1100°C і 1200 - 1250°C [36]. Мінімальна температура початку розм'якшення відповідає максимальній кількості скла в агломераті основністю 0,5 - 0,7, так як скло не має фіксованої точки плавлення, розм'якшується в широкому інтервалі температур.

При дослідженні мінералогічного складу агломерату різної основності, в першу чергу представляють інтерес температури появи перших порцій розплаву, які багато в чому залежать від відповідних властивостей сполук, що утворилися в шихті в процесі її нагрівання. Для офлюсованих агломератів встановлено, що на температури розм'якшення шихти впливають легкоплавкі

ферити кальцію. Чим вище основність, тим більше феритів спостерігається в структурі агломератів.

На підставі цих досліджень можна вважати, що до моменту підходу зони горіння до елементарного об'єму шихти, яка підлягає агломерації в ньому частково утворюються як силікати, так і ферити кальцію. Наявність останніх повинно зумовлювати порівняно низькі температури появи розплаву. Так, температура плавлення сполук $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ і $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ становить, відповідно, 1216С і 1325°С, а евтектична суміш цих сполук плавиться при 1195°С. В системі $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$, з'єднання $4\text{CaO}\cdot 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ плавиться при 1200 °С, а ряд різноманітних феритно-кальцієвих евтектик - при ще більш низьких температурах [37]:

Внаслідок великої неоднорідності за хімічним складом елементарних обсягів шихти температури появи розплаву в високоосновній шихті повинні бути порівняно невеликими, так як можуть відповідати будь-якій із зазначених евтектик. Досліди з визначення температур розм'якшення шихт з високою основністю підтвердили це припущення [38].

Початок розм'якшення, як правило, наголошувалося при температурі не вище 1170°С. Температура повного розм'якшення зразків не перевищувала 1220°С, тоді як приготовлена з тих же матеріалів шихта з основністю близько 1,0 повністю розм'якшується при 1240 - 1250°С. Збільшення оксиду кальцію в шихті і при повному її розплавлюванні дозволяє витримувати склад досить легкоплавких силікатно-феритно-кальцієвих евтектик. З цієї ж причини і інтервал розм'якшення високоосновних шихт виявляється порівняно низьким (50 - 100°С). Температури початку і кінця розм'якшення дещо підвищуються при збільшенні основності шихти більше 5,0 од., що можна пояснити розвитком більш тугоплавких евтектик, збагачених двокальцієвим феритом.

Перше промислове отримання і використання високоосновного агломерату в доменній плавці були проведені в 1950 - 1953 рр. [39]. Міцність агломерату основністю близько 3,5 відразу після одержання була досить високою, але з часом швидко знижувалася до такої міри, що для вживання

цього спека в доменній плавці змушені були вдатися до повторної агломерації.

Невдачі перших спроб отримання й застосування високоосновних агломератів можна пояснити не стільки низькою технікою агломерації того часу, скільки незнанням вимог до якості сировини і залежності міцності високоосновного агломерату від його заснування. Пізніше були виявлені кордони основності агломерату, відповідні мінімуму і максимуму його міцності [35].

Деякі вчені [40], які першими отримали промисловий агломерат, вважали, що руйнування його зумовлено поліморфізмом двокальцієвого силікату і гідратацією вапна, що не засвоїлося

Присутність не окису кальцію, що не засвоїлась не можна вважати типовим для агломератів основністю 1,2 - 1,5. Навіть більш високоосновні агломерати практично не містять її, якщо здійснюються такі заходи, як дроблення вапняку до 0 - 3 мм, достатньо якісне перемішування шихти і спікання її з оптимальною витратою палива. Більш складними представляються питання, пов'язані з двокальцієвим силікатом. Кількість двокальцієвого силікату в залізорудних агломератах основністю 3-5 досягає 25 - 30%.

Специфіка складу шихти офлюсованого агломерату полегшує утворення міцних зв'язків, оскільки вони формуються з систем з евтектичним плавленням контактуючих частинок руди і флюсу.

1.5 Поліморфізм двокальцієвого силікату та методи боротьби із ним

Поліморфне перетворення двокальцієвого силікату (ортосилікату кальцію), що супроводжується збільшенням об'єму і здатне перетворити в порошок, наприклад, цементний клінкер і металургійні шлаки, що містять двокальцієвий силікат, привертає увагу дослідників майже 100 років. Це перетворення є причиною руйнування офлюсованих агломератів. Вплив

двокальцієвого силікату на якість агломератів може бути виражене по-різному. При високому його вмісті можливо мимовільне відколювання шматочків, виділення пилу і навіть повне розсіпання агломерату. При малому вмісті двокальцієвого силікату агломерат не розсіпається, але присутність зерен цього з'єднання є причиною виникнення внутрішніх напружень, зародковими центрами мікротріщин (рис. 1.9). Іншими словами, запобігання поліморфізму двокальцієвого силікату у складі офлюсованого агломерату неминуче призведе до підвищення його міцності. Фази двокальцієвого силікату достатньо глибоко вивчені стосовно до хімії цементу [41]. Двокальцієвий силікат має кристалічну решітку зі зв'язками переважно іонного типу. Основою структурних типів кристалічних силікатів є кисневий тетраедр, в центрі якого розташовується атом кремнію. Ортосилікат кальцію відноситься до олівінового ряду острівних силікатних структур, де кисневі тетраедри пов'язані між собою катіонами металу.

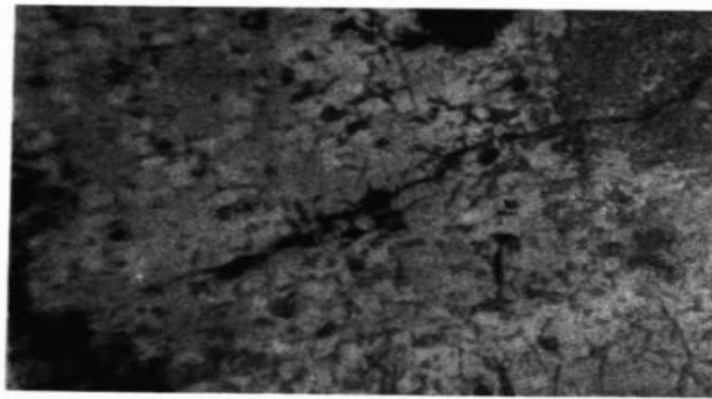


Рис.1.9. - Фотоділянка мікроструктури офлюсованого агломерату з тріщиною, що виходить із мікрооб'ємів, збагачених двокальцієвим силікатом

Причиною поліморфізму двокальцієвого силікату є просторовий перерозподіл щільноупакованих іонів кисню внаслідок зміни поляризації іонів під впливом температури. Перехід $\alpha \rightarrow \gamma$ супроводжується найбільшою зміною об'єму (на 12%).

На рис.1.10 наведена схема зміни вільної енергії фаз двокальцієвого силікату від температури [42].

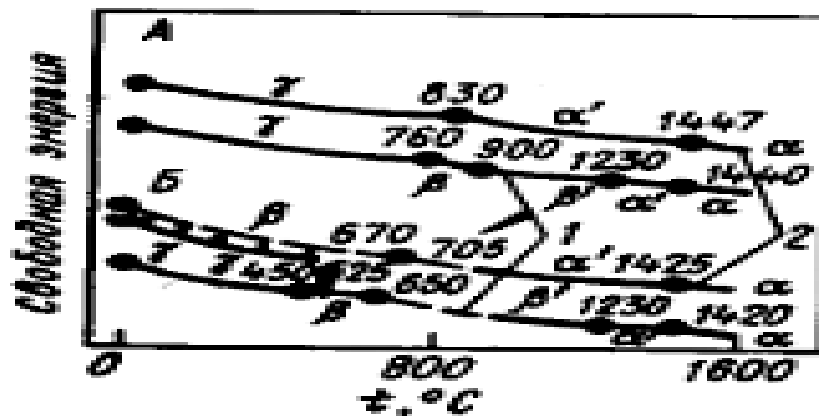


Рис.1.10 - Залежність вільної енергії фаз двокальцієвого силікату від температури при нагріванні та охолодженні

Запобігання розсіпання спека двокальцієвого силікату шляхом стабілізації однією з його високотемпературних модифікацій зазвичай називають скорочено стабілізацією двокальцієвого силікату.

Розрізняють стабілізацію термічну, кристалохімічну і фізичну.

Термічна стабілізація досягається різким охолодженням зразків, коли іони кристалічної решітки не встигають перегрупуватися. Згідно [43] при температурі нижче точки переходу не ущільненої γ -фази існують критичні розміри зародків нової фази. За спостереженнями, зерна розміром >30 мкм неминуче піддаються перетворенню $\beta \rightarrow \gamma$ і, навпаки, β -фаза повністю зберігається при охолодженні зерен розміром 5 мкм. Дослідники висловили думку, що основну роль у термічній стабілізації грає ефект поверхневих сил.

У той же час деякі дослідники вирішальну роль відводять «критичній температурі нагріву». Наприклад, в роботі [44] за критичну прийнята температура $1420 (\pm 10)^\circ\text{C}$, нагрівання вище якої призводить до розсіпання спеку при охолодженні. Дослідники знаходили причину цього явища у відмінності розмірів зерен β -фази, отриманих в одному випадку з крупнозернистою α -фази, а в іншому з дрібнокристалічної α -фази.

Наприклад, в роботі [45] дано визначення, «якщо температурний рівень спікання не перевищував 1410°C , то силікат стабільний». Проте це визначення не пояснює ні зазначеного вище руйнування агломератів із основністю 3,5 од., ні падіння міцності агломерату при збільшенні їх основності від 0,7 - 0,9 до 1,2 - 1,5 од.; у першому випадку спікання вели при температурах нижче $1280 - 1350^{\circ}\text{C}$, а інтервал основності 1,2 - 1,5 од. характеризується мінімальними температурами спікання.

Вивчення можливостей термічної стабілізації стосовно агломератів [46 -47] показало, що стабілізація β -фази може бути досягнута шляхом короткочасного ізотермічного випалу, коли величина зерна не перевищує критичний розмір.

Представляє велике практичне значення питання, наскільки ця стабілізація виявиться надійною при наступному нагріванні. Не буде отриманий стабільний агломерат руйнуватися при нагріванні в доменній печі? Досліди показали, що досягнута стабілізація не знімається повторним нагріванням до $500, 600, 1000$ і 1200°C .

Витримка при 600°C - максимальній температурі стійкості γ - фази - навіть протягом 9 год. не привела до її розпаду. Це узгоджується з даними [45], які зазначають, що переходу $\beta \rightarrow \gamma$ при $540 - 700^{\circ}\text{C}$ і великих витримках (8 - 18дб) неможливий. Це явище в даному випадку можна пояснити недостатньо сприятливими умовами для росту зерна, що зберігаються і при більш високих температур ($1000 - 1140^{\circ}\text{C}$), Лише після витримки при 1200°C протягом 2 год. спостерігається саморуйнування спека в процесі подальшого охолодження (в спеку виявлена переважно γ -фаза).

Кристалохімічна стабілізація заснована на утворенні твердих розчинів двокальцієвого силікату з деякими домішками [48]. Кристалохімічними стабілізаторами можуть бути: 1) ферити кальцію, оксиди хрому, ванадію, фосфору, бору, марганцю, барію, кальцію, миш'яку; 2) лугу (Na_2O , K_2O , KOH , NaCl); 3) ортосилікати лантану, неодиму, ітрію, барію, магнію, заліза,

марганцю; 4) солі борної і фосфорної кислоти і 5) комбіновані добавки (суміші окислів-стабілізаторів та не стабілізаторів).

Не всі речовини, що утворюють тверді розчини з двокальцієвим силікатом, здатні стабілізувати його. Прикладом тому може служити відсутність стабілізуючої здатності у чистих окислів (Al_2O_3 , Fe_2O_3 і TiO_2), незважаючи на їх розчинність у $\alpha - 2CaO \cdot SiO_2$.

При оцінці стабілізатора виходять насамперед із загальних вимог (умов Грімма), необхідних для утворення твердих розчинів, а саме схожість структурнохімічних типів і кристалічних решіток, а також враховують близькість або порівнянність чисельних значень параметрів решіток. Двокальцієвий силікат стабілізується такими аніонами, іонний радіус яких $< 0,39 \text{ \AA}$ ($r_{Si_4^-}$), і катіонами, іонний радіус яких $< 1,04 \text{ \AA}$ ($r_{Ca^{2+}}$). Такі іони VO_4^{5-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Можлива стабілізація шляхом заміщення Ca^{2+} катіонами Ba , Sr^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Na^+ . Зворотню дію надають аніони Al^{2+} і Fe^{3+} .

Відомості з вивчення силікатного розпаду багатоконпонентних систем досить обмежені.

Кристалохімічна стабілізація може бути здійснена і в умовах агломерації в присутності оксидів-стабілізаторів. Так, була досягнута стабілізація марганцевих агломератів [49] з підвищенням основності від 1,5 до 2,5 од.. Це призвело до заміни силікатної зв'язки на гаусманітову із утворенням твердих розчинів оксидів марганцю з $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$.

Добавка оксиду магнію в склад шихти для отримання агломерату з основністю від 1,5 до 3,5 од. також підвищує його міцність.

Також для стабілізації двокальцієвого силікату можливо використовувати ферити кальцію. Для цього в агломераційну шихту вводять спеціальні добавки, наприклад комплексний флюс. Добавка 25% феритів до складу агломераційної шихти має стабілізуючу дію на поліморфічне перетворення двокальцієвого силікату [50].

Великий інтерес для агломерації є введення у шихту мікродобавки речовин, що містять комплексні стабілізатори двокальцієвого силікату,

наприклад червоний шлам, що є відходом глиноземного виробництва. Приблизний хімічний склад червоного шламу наступний, %: 29,79 Fe_{общ}; 2,95 FeO; 10,39 CaO; 7,14 SiO₂; 13,37 Al₂O₃; 1,32 Na₂O; 0,6 S; 0,71 P₂O₅.

На рис. 1.11 наведено політерми зміни електричних характеристик спекою двокальцієвого силікату з червоним шламом. Ефект переходу $\beta \rightarrow \gamma$ у присутності червоного шламу по величині значно менше, ніж у випадку чистого двокальцієвого силікату.

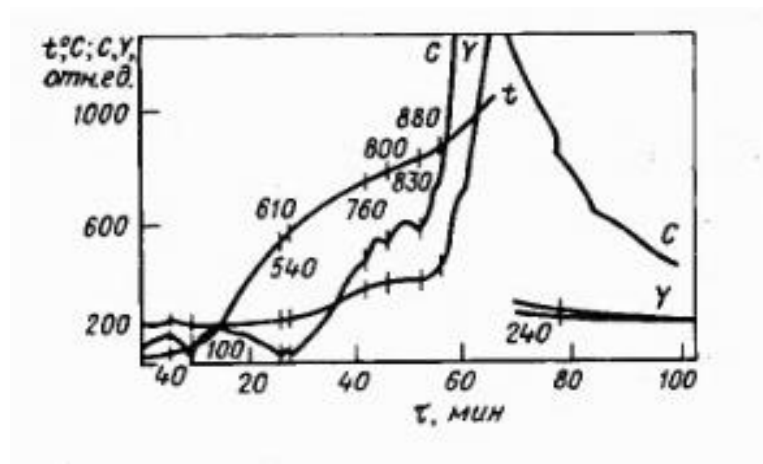


Рис. 1.11. – Політерми електричних властивостей двокальцієвого силікату з червоним шламом

Фізичною вважають таку стабілізацію, при якій зерна двокальцієвого силікату оточені щільно огортаючим середовищем іншого складу, але не має на нього хімічного впливу. Фізична стабілізація можлива, коли стискається при внутрішньому утворенні мінімальна кількість γ - фази. Для стабілізації вимагається порівняно невеликий локальний тиск, близько 203 МН/м² (2000 атм.) [51].

1.6 Існуючі технології отримання комплексного флюсу

В сучасному металургійному переділі, особливо в процесах окискування залізородної сировини, застосовуються комплексні флюси.

У більшості технологій для його одержання застосовують вапновміщуючі і залізовмісні матеріали, такі як залізна руда, залізорудний концентрат, відходи металургійних виробництв. Відрізняються обладнанням для отримання комплексного флюсу, складом шихтових матеріалів, їх співвідношенням та ін.

Відомий спосіб отримання залізофлюсу, який включає в себе випалення суміші, що містить кальцій і залізовмісний матеріал [52 - 56]. Тверді карбонатні породи (вапняки) подрібнюють до необхідної фракції і направляють в обертову піч для випалу. Туди ж подають озалізнювач, який при обертанні печі накочується на поверхню випалюємого матеріалу. Дані способи отримання комплексного флюсу продуктивні, проте не дозволяють ефективно отримувати якісний флюс з подрібнених матеріалів, оскільки в обертовій печі має місце значний потік газів, що супроводжується великим винесенням дрібних фракцій. Нерідко даний комплексний флюс містить підвищену кількість дріб'язку, що погіршує його якість.

Відомі залізофлюси, що складаються з колошникового пилу і окалини, які з метою підвищення якості флюсу і скорочення витрат на утилізацію залізовмісних відходів додатково містять сталеплавильний і доменні шлами, сталеплавильний шлак і вапно [57]. До переваг даної шихти можна віднести лише використання відходів металургійного переділу, що дозволяє знизити витрати на виробництво флюсу і поліпшити екологічну обстановку на виробництві. До недоліків варто віднести високі коливання процентного співвідношення компонентів флюсу, що призводить до погіршення якості одержуваного комплексного флюсу.

Існують також технології отримання комплексного флюсу на основі мартенівського шлаку. Так, наприклад, за технологіями [58 - 62] пропонується різко охолоджувати шлак для перетворення його в порошок. Потім до утвореного порошку додавати доломітовий пил в кількості, яка необхідна для травлення двокальцієвого силікату. Також існує технологія, де в отриманий вогненнорідкий мартенівський шлак додають вапняк крупністю

4 - 12мм. Теплота гарячого шлаку йде на процес дисоціації вапняку. До недоліків цих технологій слід віднести малу продуктивність процесу отримання комплексного та його низьку якість флюсу через значні коливання хімічного складу

Також в якості комплексного флюсу застосовують високоосновний агломерат. Так, В.А.Утков пропонує [17, 63 - 65] отримувати високосновний агломерат за традиційною технологією одержання агломерату, але із підвищеною витратою палива та вапна (вапняку). Деякі вчені пропонують виготовляти високоосновний агломерат, додаючи до складу шихти глиноземні руди або невелику кількість червоних шламів [66 - 70]. Також існують технології двошарового спікання високоосновного агломерату, при цьому нижня частина спікаемого шару має низьку основності, а верхня – високу основність. [71-73]. Основним недоліком цих способів є те, що використання такого флюсу при виробництві агломерату призводить до значного підвищення собівартості цього агломерату, що обмежує ефективність його застосування.

Існують також способи отримання комплексного флюсу, в яких пропонується сумісне дроблення вапняку та звороту для отримання феритних сумішей [16, 74-78]. Г.Г. Єфименко пропонував для отримання феритних сумішей сумісно подрібнювати гематитову руду та вапняк (в деяких випадках вапно) [79]. Ці технології досить прості, але потребують затрат на установку додаткового обладнання для підготовки матеріалів та розробку способу раціонального вводу даних сумішей в шихту.

Також існує спосіб отримання комплексного флюсу, за яким пропонується на гранули вапняку крупністю 3 - 20 мм накочувати шар залізовмісного матеріалу, після чого вони випалюються теплотою від спалювання твердого палива [80]. Цей спосіб має певні переваги перед існуючими способами, однак в ньому є відсутніми наукове та технологічне обґрунтування вибору складу та характеристик компонентів шихти,

параметри технології виробництва комплексного флюсу на конвеєрній машині.

На основі результатів літературного аналізу розроблено задачі дослідження: в дисертаційній роботі, які передбачають:

1.Визначення найбільш раціональних шихтових матеріалів для отримання комплексного флюсу на основі термодинамічного аналізу реакцій взаємодії, що протікають між ними;

2.Визначення оптимального співвідношення шихтових матеріалів та їх крупності на основні експериментальних досліджень;

3.Проведення лабораторних спікань для визначення раціональних технологічних показників технології одержання комплексного флюсу (вологості шихти, витрати палива, часу запалювання шихти);

4.Аналіз впливу виду флюсуючої добавки на процеси окускування матеріалів;

5.Аналіз техніко-економічних показників виробництва агломерату та окатишів при використанні в якості флюсуючої добавки комплексного флюсу

Висновки до розділу 1:

1.На основі літературного аналізу показано, що сучасний підхід до вибору флюсів не враховує в повній мірі особливості їх поведінки в процесах твердо- та рідкофазного спікання залізородних матеріалів. На окремих підприємствах України в процесах підготовки металургійної сировини використовують новий флюсовий матеріал - комплексний флюс, але ефективність його використання є недостатньо високою через відсутність теоретичного та експериментального обґрунтування оптимальних схем його виробництва і використання.

2.Введення в шихту феритів кальцію сприяє стабілізації двокальцієвого силікату, що дозволяє отримувати агломерат високої міцності

3.В результаті аналізу існуючих технологій отримання комплексного флюсу було встановлено, що найбільш ефективною може бути така технологія, яка виділяється простотою своєї реалізації, доступністю сировинних матеріалів, високою ефективністю виробництва та заданою якістю комплексного флюсу.

РОЗДІЛ 2

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ КОМПЛЕКСНОГО ФЛЮСУ, ЯКИЙ ВІДПОВІДАЄ ВИМОГАМ ПРОЦЕСАМ ОКУСКУВАННЯ СИРОВИНИ

2.1 Обґрунтування вибору технології комплексного флюсу

Для одержання комплексного флюсу в даній роботі було запропоновано спосіб його виробництва, який поєднує процес випалу вапна та отримання феритних сполук шляхом спікання комбінованих гранул на конвеєрній машині. Комбіновані гранули отримують шляхом накочування на попередньо зволожені кусочки вапняку певної крупності (3 - 12 мм) залізовмісного матеріалу. Потім до отриманих гранул додається тверде палива крупністю 0 - 10 мм в кількості 8 - 10%. Отримана таким чином шихта спікається на конвеєрній машині [81] або в індукційній печі [82]. Дані технології не потребують додаткових затрат на установку обладнання. Проте для розробки технології отримання комплексного флюсу необхідно провести детальні теоретичні та експериментальні дослідження процесів взаємодії вапняку з оксидами, що входять до складу залізородного матеріалу

Метою даного розділу є теоретичні дослідження реакцій взаємодії між вапняком та залізовмісною сировиною на основі аналізу термодинаміки основних реакцій та приведено результати термодинамічного аналізу реакцій дисоціації вапняку в різних умовах.

2.2 Теоретичне дослідження процесу дисоціації вапняку в присутності залізовмісного матеріалу

Процес дисоціації чистого вапняку на даний момент являється доволі вивченим явищем [83]. Дисоціація карбонатів завжди проходить із затратою

теплоти ззовні. Реакція розкладання вапняку є зворотною і залежить від температури та парціального тиску CO_2 . Дисоціація вапняку досягає значних величин вже при температурі 600°C . Теоретично нормальною вважають температуру дисоціації вапняку при 898°C [84].

Дисоціація вапняку протікає за реакцією 2.1:



При дисоціації вапняку видаляється вуглекислий газ, який складає близько 44% від маси вапняку, об'єм отриманого вапна на 10% нижче від вихідної маси вапняку, тому кусочки вапна мають пористу структуру.

Для визначення ступеню та швидкості дисоціації вапняку існують різноманітні моделі. Так, наприклад, в дисертаційній роботі Т.Ю. Пархоменко [85], приведена математична модель, яка достовірно описує процес дисоціації вапняку на основі теплообміну процесу та хімічним перетворенням всередині гранули вапняку.

Незважаючи на те, що процесу дисоціації вапняку присвячено багато досліджень, жодне із них не враховує можливості прискорення розкладання вапняку в присутності залізовмісного матеріалу. Тому в даній роботі приділяється увага аналізу термодинаміки реакції вапняку при додаванні залізовмісного компонента.

Теоретичний аналіз проводили за допомогою програмного комплексу [86]. Розрахункова програма працює наступним чином:

- для дослідження термодинамічних властивостей реакції необхідно при запуску програми скористатися розділом «ReactionEquations» (рис.2.1). При цьому відкривається вікно програми, в якому в полі «Reaction Equation or Chemical Formula» (рис.2.2) потрібно ввести необхідну формулу хімічної реакції;

- у полі «Temperature» необхідно ввести діапазон температур, в якому нам бажано отримати результат та крок розбиття цього інтервалу для отримання проміжних значень. Одиниці вимірювання температури можна вибрати перемикачем в полі «Temperature Units». У полі «Energy Units»

можна задати, в яких енергетичних одиницях необхідно отримати результат розрахунку;

- при натисканні кнопки «Calculate» програма відкриє вікно з результатами розрахунку (рис2.3).

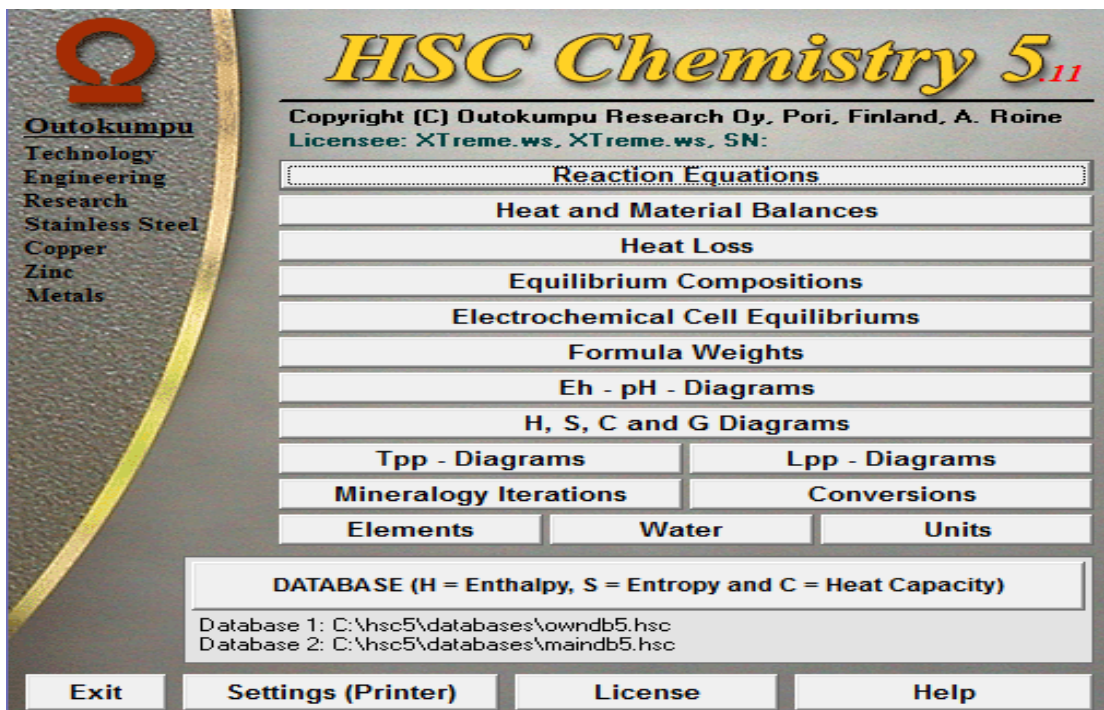


Рис.2.1 – Зовнішній вигляд програми

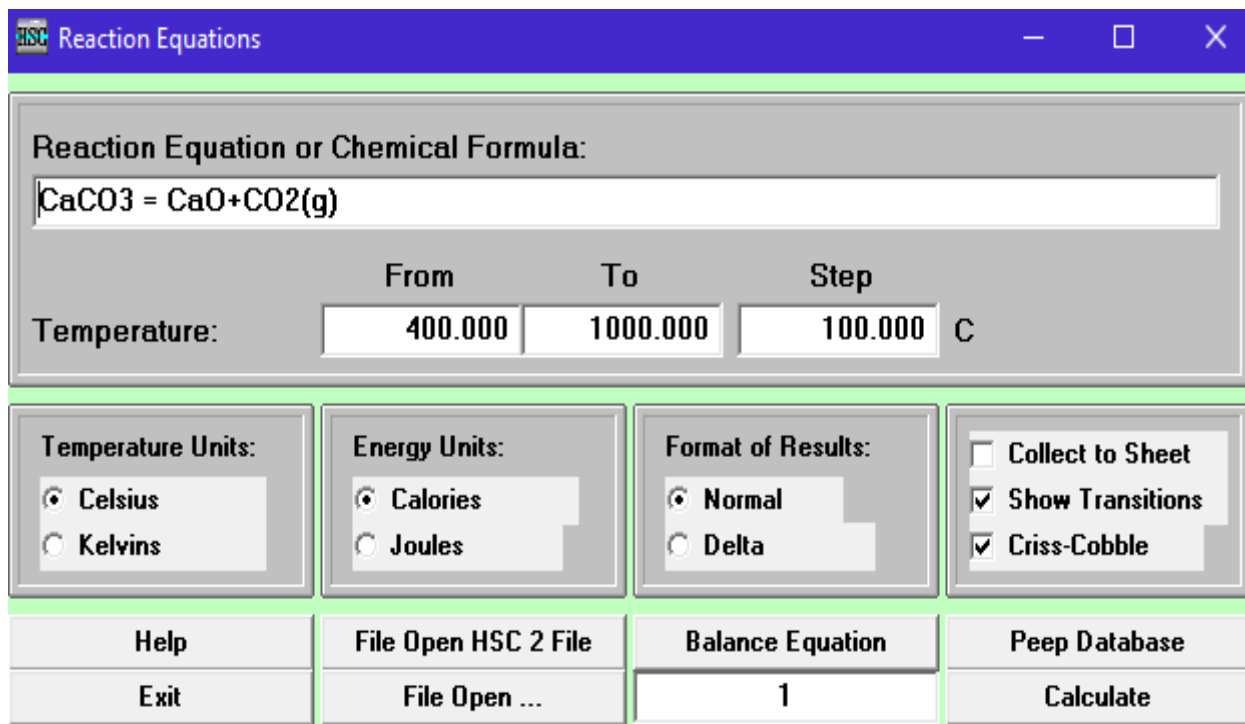


Рис.2.2 – Введення даних для розрахунку

Results						
File Edit Format Help						
	T	Cp	H	S	G	Reference
1	CaCO3 = CaO+CO2(g)					
2	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
3	C	kcal	cal/K	kcal		
4	400.000	41.680	36.432	17.156	2.688E-006	-5.571
5	500.000	41.334	35.952	13.537	1.490E-004	-3.827
6	600.000	40.949	35.485	9.965	3.202E-003	-2.495
7	700.000	40.525	35.026	6.440	3.578E-002	-1.446
8	800.000	40.062	34.573	2.960	2.495E-001	-0.603
9	900.000	39.556	34.123	-0.475	1.226E+000	0.088
10	1000.000	39.007	33.674	-3.864	4.607E+000	0.663
11						
12	Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
13		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
14	CaCO3	100.089	100.000	1.000	100.089	36.933 ml
15		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
16	CaO	56.079	56.029	1.000	56.079	16.790 ml
17	CO2(g)	44.010	43.971	1.000	44.010	22.414 l
18						
19						
20						
Exit		Help		Print		Clear
				Copy All		Copy
						Save

Рис.2.3 – Вигляд результатів розрахунку

Для теоретичного аналізу був обраний Fe_2O_3 (гематит), оскільки реакції утворення феритів протікають при досить невисоких температурах (400-500°C), в інтервалах яких відсутній FeO , а Fe_3O_4 слабо реагує з вапном і для протікання реакції феритоутворення йому необхідна більша кількість теплоти, ніж при використанні Fe_2O_3 (реакції приведені нижче).

Реакції дисоціації вапняку і реакції взаємодії вапна з оксидами залізовмісних матеріалів наведені нижче [87]:

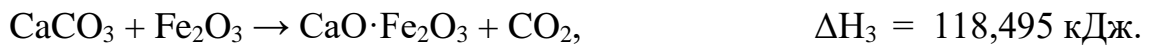
1. Чистий вапняк:



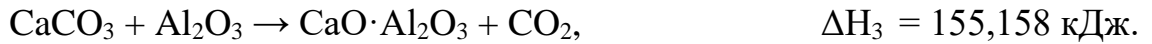
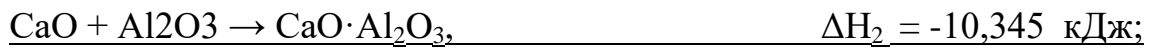
2. Вапняк із залізовмісним матеріалом:

- а) взаємодія з Fe_2O_3 концентрату:

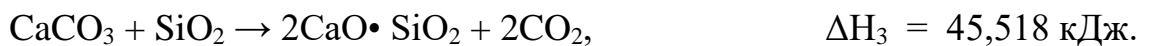




б) взаємодія з Al_2O_3 концентрату:



в) взаємодія із SiO_2 концентрату:



З наведених реакцій видно, що при спільному випалюванні вапняку з залізовмісним матеріалом відбувається взаємодія вапна із різними оксидами, які входять до складу залізородного матеріалу, що призводить до зниження витрат теплоти на процес дисоціації вапняку.

Дисоціацію вапняку при наявності різноманітних добавок оцінювали величиною відносної зміни основних термодинамічних показників, таких як ентальпія, вільна енергія Гіббса та ентропія.

Ентальпія - це кількість теплоти енергії, необхідної для протікання реакції при певних температурах [88].

Енергія Гіббса (вільна енергія Гіббса) – це величина, що показує зміну енергії в ході хімічної реакції і дає таким чином відповідь на питання про принципову можливість протікання хімічної реакції.

Ентропія – міра незворотного розсіювання енергії [89].

Ступінь дисоціації вапняку оцінювали як відношення утвореного CaO до загальної кількості CaO в вапняку. Швидкість дисоціації вапняку визначали відносною кількістю CaCO_3 , що розклася за одиницю часу [90].

Результати термодинамічного аналізу наведено на рис.2.4 – 2.6.

На рис.2.4 приведена залежність вільної енергії Гіббса від температури. Видно, що дисоціація чистого вапняку характеризується максимальною величиною енергії Гіббса, яка дещо зменшується при збільшенні температури в реакційному просторі.

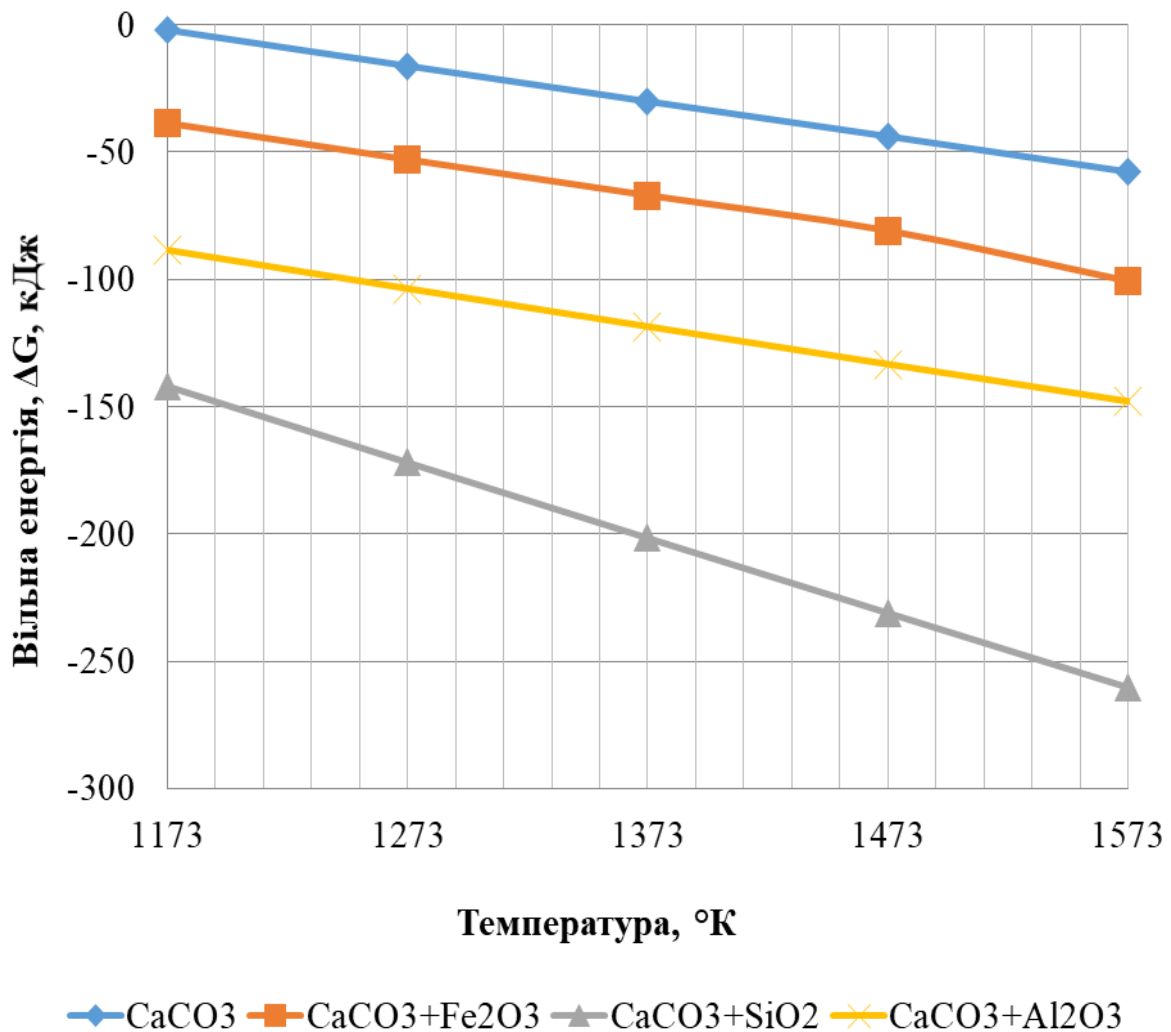


Рис.2.4 – Залежність енергії Гіббса від температури в реакційному просторі

Добавка в реакційний простір окремо Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 призводить до значного зниження величини вільної енергії реакції дисоціації вапняку в порівнянні з дисоціацією чистого вапняку, що свідчить про можливість більш повного протікання даної реакції. Зменшення енергії Гіббса в свою чергу тим більше, чим більша температура і чим сильніші у того чи іншого оксиду кислотні властивості. Найбільше зменшення цієї енергії забезпечує SiO_2 – кислотний оксид, дещо менше зниження є при взаємодії з оксидами Fe_2O_3 та Al_2O_3 зі слабо вираженими амфотерними властивостями.

Залежність ентальпії від температури приведена на рис.2.5. Видно, що величина ентальпії суттєво відрізняється для різних умов протікання реакцій

дисоціації вапняку. Найменша величина ентальпії відповідає реакціям розкладу вапняку в присутності оксидів Fe_2O_3 і Al_2O_3 , а найбільша – для чистого вапняку з добавкою до нього оксиду SiO_2 . Ентальпія майже не залежить від температури в реакційному просторі. Винятком є процес розкладання вапняку в присутності Fe_2O_3 .

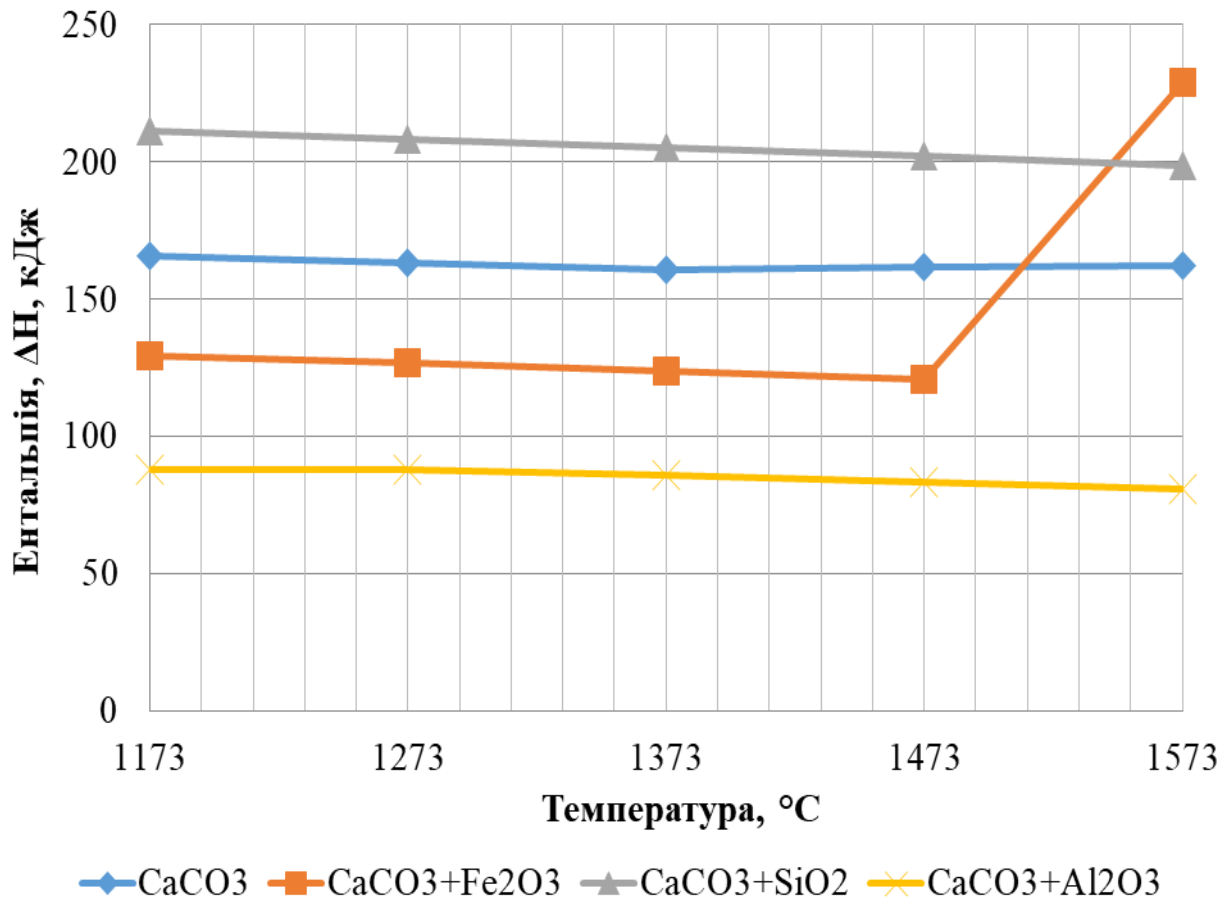


Рис.2.5 – Залежність ентальпії від температури в реакційному просторі

Як видно з рис.2.5, величина ентальпії стрибкоподібно збільшується при температурі 1473°C. Різкий стрибок ентальпії свідчить про появу рідкої фази та про поліморфне перетворення.

Залежність ентропії від температури в реакційному просторі приведена на рис.2.6. Також як і ентальпія, ентропія суттєво відрізняється для різних умов протікання реакцій дисоціації вапняку. Найменша величина ентропії відповідає реакціям розкладу вапняку в присутності оксидів Fe_2O_3 і Al_2O_3 , а

найбільша – для чистого вапняку з добавкою до нього оксиду SiO_2 . Ентальпія майже не залежить від температури в реакційному просторі. Винятком є процес розкладання вапняку в присутності Fe_2O_3 через утворення рідких фаз.

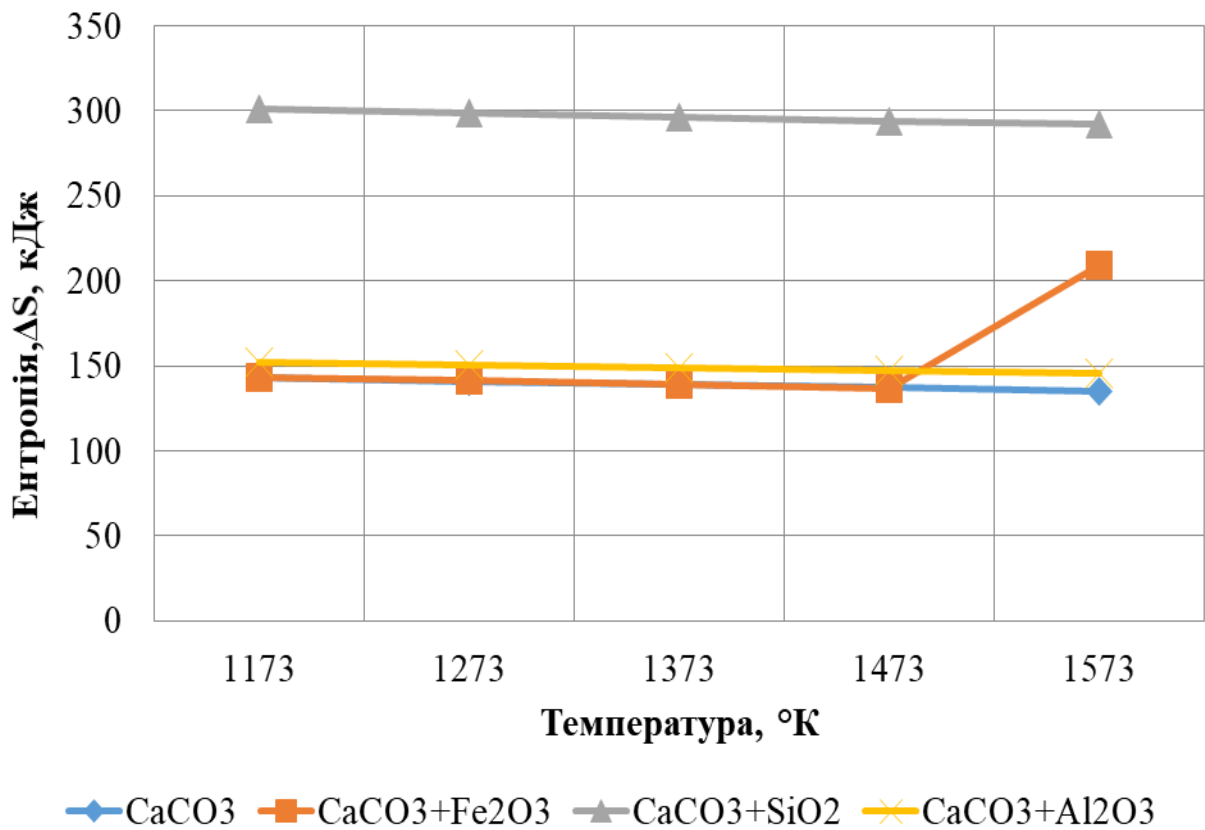


Рис.2.6 – Залежність ентропії від температури в реакційному просторі

З приведених вище графіків видно значні коливання енергії Гіббса, ентальпії та ентропії. Ці коливання виникають через утворення нових з'єднань на основі вапна. Тому виникає необхідність дослідити системи елементів, які входять до складу вапняку та залізовмісного матеріалу, що визначити з'єднання, які будуть утворюватися та температури їх утворення і кількість.

2.3 Дослідження можливості утворення з'єднань на основі вапна при взаємодії вапняку із різними оксидами

Основною причиною значних коливань величин енергії Гіббса та ентальпії при дисоціації вапняку в присутності добавок є взаємодія свіжовипаленого вапна з оксидами і утворення нових мінералів. Було проведено дослідження систем Ca-O-Fe-Si-Al-C з метою визначення фазового стану продукту. На рис.2.7 - 2.9 приведені діаграми сполук, які утворюються, їх кількість (кмоль) та температура утворення даних з'єднань.

На рис.2.7 приведена діаграма системи Ca-O-Fe-C. Як видно із даної діаграми, вапно з'являється при температурі близько 800°K. Саме із цієї температури починають активно протікати процеси феритоутворення.

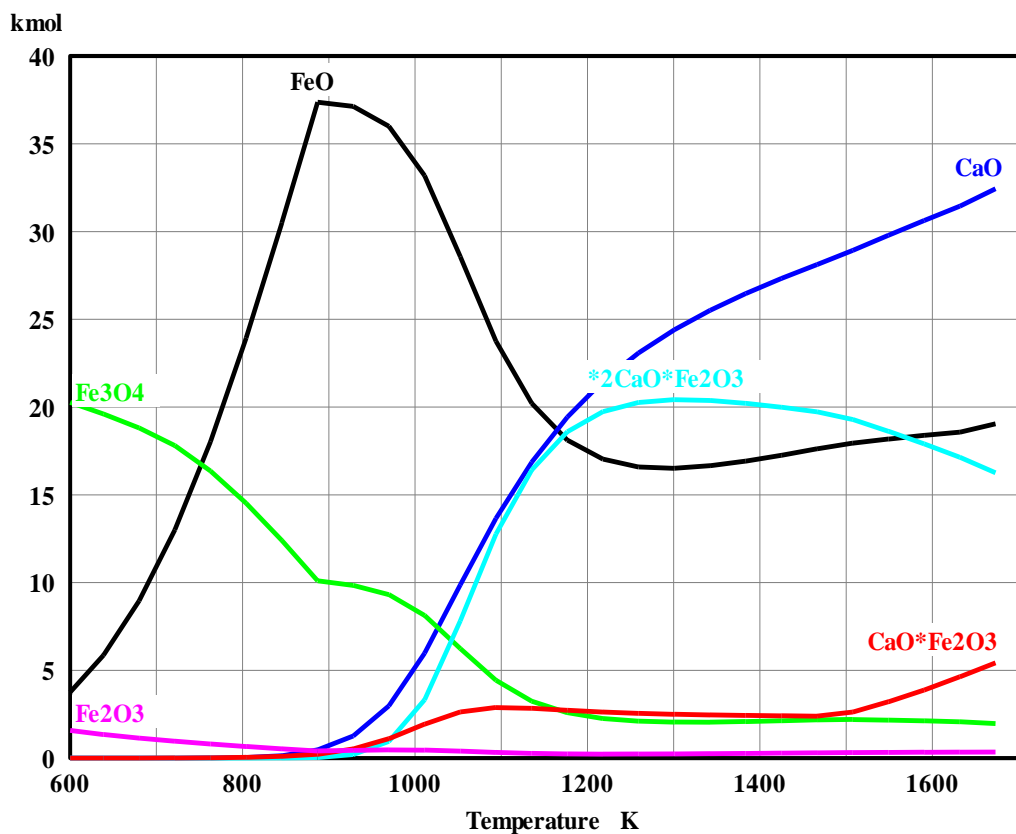


Рис.2.7- Теоретично можливі сполуки, які утворюються в системі Ca-O-Fe-C

При температурі близько 573°K починає утворюватися однокальцієвий ферит кальцію, який є нестабільним і при досягненні температури 1673°K розкладається на складові. При температурі близько 773°K утворюється двокальцієвий ферит кальцію, який являється стабільним і розкладається на складові при температурі 1708°K .

На рис.2.8 приведена діаграма системи Ca-O-Si. При дисоціації вапняку в присутності кислотного оксиду SiO_2 утворюються двокальцієвий та трикальцієвий силікати при температурі близько 773 та 900°K , відповідно.

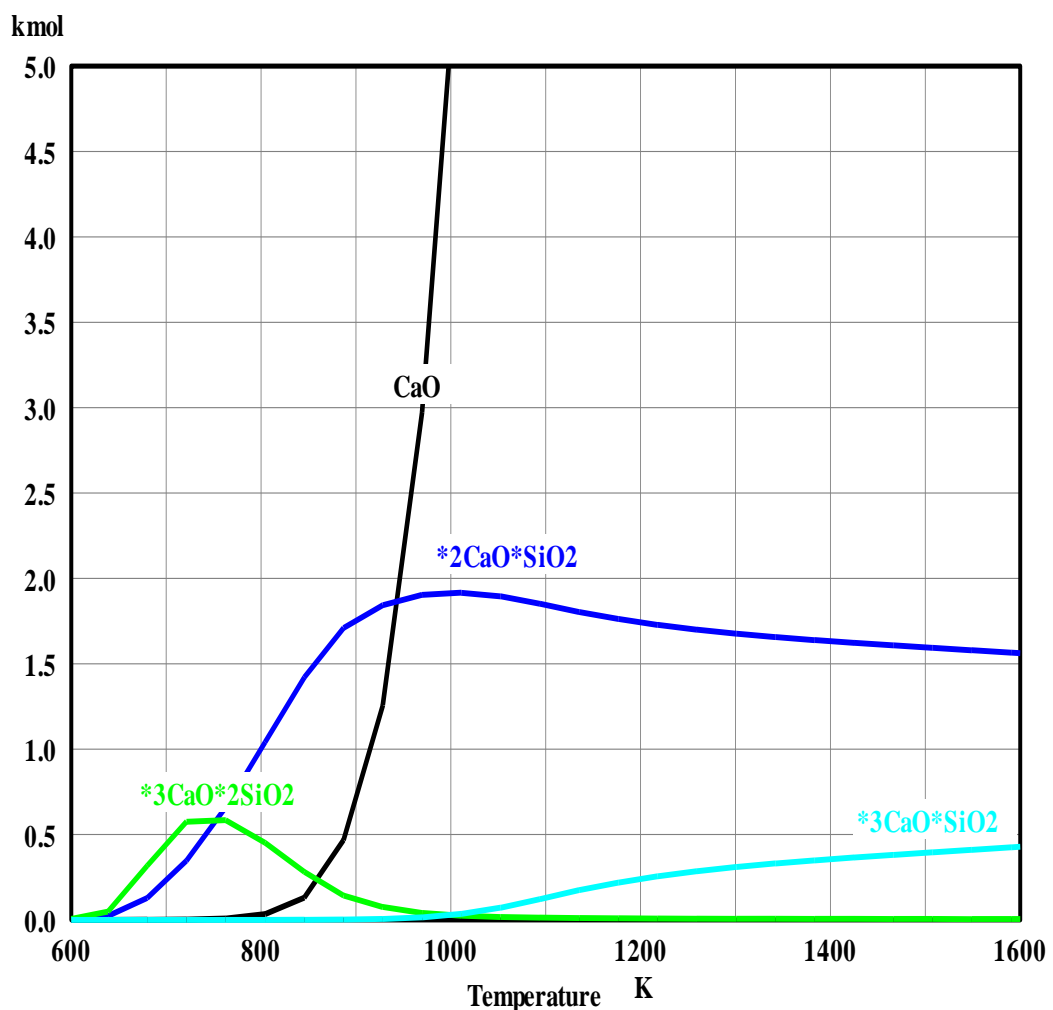


Рис.2.8- Теоретично можливі сполуки, які утворюються в системі Ca-O-Si-C

На рис 2.9 приведена діаграма систем елементів Ca-O-Fe-Si-Al. При розкладанні вапняку в присутності даних елементів утворюються

різноманітні сполуки, такі як: алюмінати, ферити та силікати кальцію. Температури утворення феритів та силікатів приведені на діаграмах, що знаходяться вище. Температури утворення трикальцієвого алюмінату та геленіту ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) - 1173°K .

Результати термодинамічних досліджень показали, що при випалу вапняку в присутності Fe_2O_3 , Al_2O_3 та SiO_2 створюються сприятливі можливості для утворення феритів, силікатів та алюмінатів, які можуть бути основою комплексного флюсу.

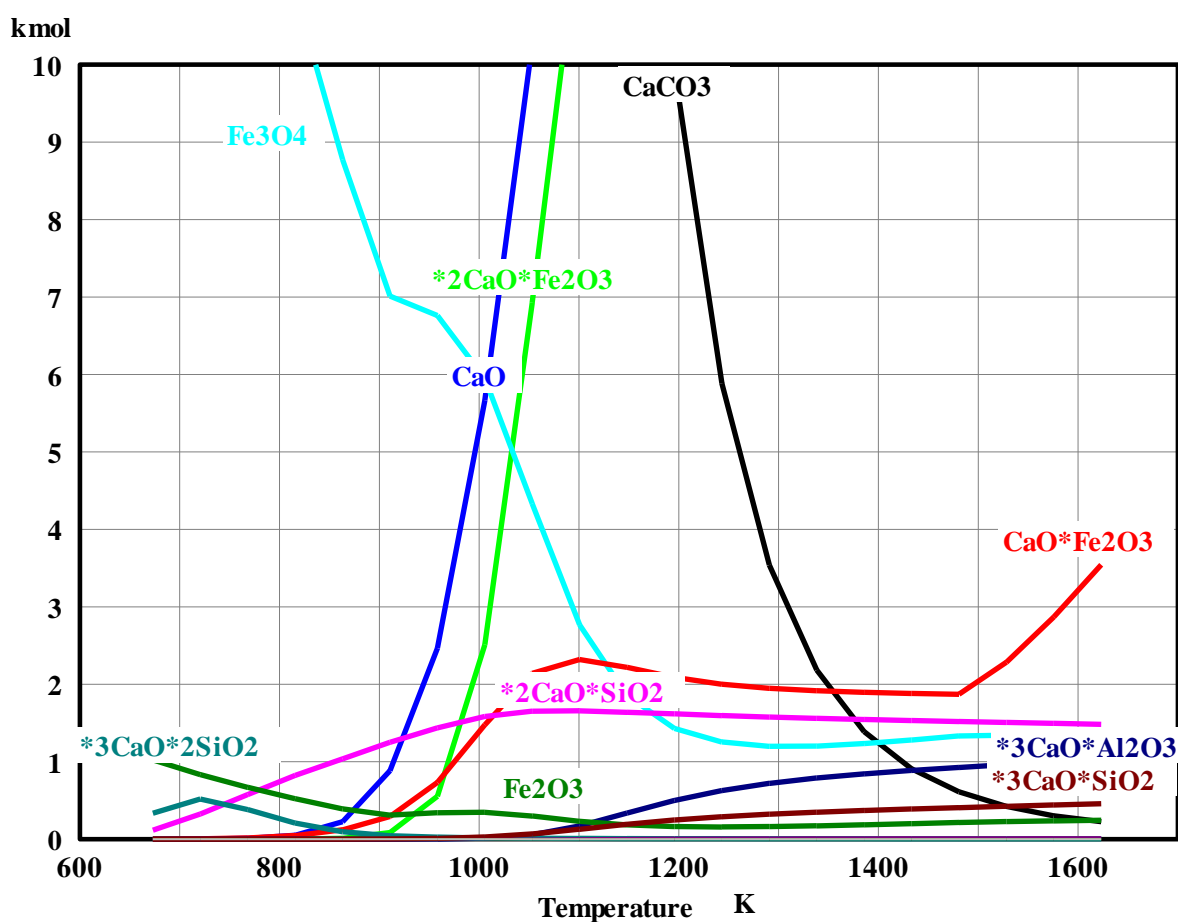


Рис2.9- Теоретично можливі сполуки, які утворюються в системі Ca-O-Fe-Si-Al-C

2.4 Механізм протікання реакції дисоціації вапняку в присутності залізорудного матеріалу

Механізм протікання реакції розкладання вапняку в присутності залізовмісного матеріалу досить складне та малодосліджене явище. Механізм протікання дисоціації чистого вапняку є достатньо вивченим. В роботі [10] описаний механізм дисоціації вапняку, який протікає в наступні етапи:

- руйнування частинок CaCO_3 з утворення перенасиченого розчину CaO в CaCO_3 ;
- розпадання пересиченого розчину з утворенням окремих частинок;
- десорбція та подальша дифузія CO_2 .

Але при додаванні залізовмісного матеріалу до основних трьох етапів процесу дисоціації вапняку додається ще етап взаємодії оксиду кальцію, що утворився, з оксидами, що входять до складу залізовмісного матеріалу. Механізм протікання реакції розкладу вапняку в присутності залізовмісного матеріалу приведений на рис.2.10. З рис. 2.10 видно, що свіжовипалений оксид кальцію взаємодіє з оксидами, що входять до складу залізовмісного матеріалу із утворенням сполук на основі кальцію.

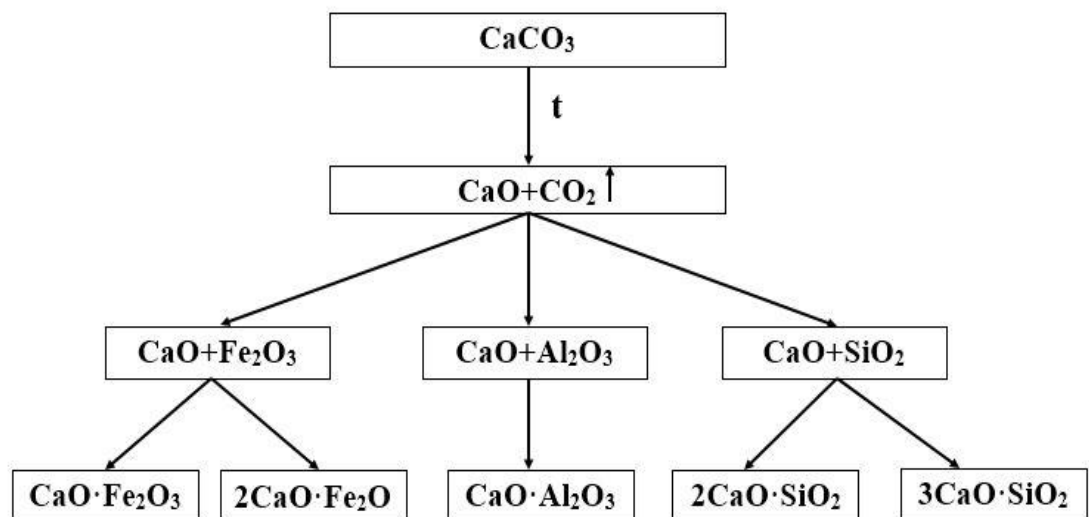


Рис.2.10 – Механізм протікання реакції розкладу вапняку в присутності залізовмісного матеріалу

Висновки до розділу 2:

1. При дослідженні термодинаміки розкладання вапняку із різноманітними оксидами, що входять до складу залізородного матеріалу (магнетитового концентрату), було встановлено що вільна енергія Гіббса реакції дисоціації вапняку при взаємодії з оксидами та при підвищенні температури знижується значно більше, ніж при дисоціації чистого вапняку та при менших затратах теплоти.

2. Результати термодинамічного аналізу показали, що при спільному випалюванні вапняку із залізовмісним матеріалом може відбуватися взаємодія вапна, що виділяється при дисоціації вапняку, з присутніми в реакційному просторі оксидами з утворенням залізокальцієвих та інших мінералогічних структур, що суттєво прискорює розкладання вапняку.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РІЗНОМАНІТНИХ ФАКТОРІВ НА МІНЕРАЛОГІЧНИЙ СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ ФЛЮСІВ

3.1 Дослідження кінетики дисоціації вапняку при сумісним обпалі його із залізорудним концентратом

Результати аналізу термодинаміки системи показали, що при спільному випалюванні вапняку із залізовмісним матеріалом може відбуватися взаємодія вапна, що виділяється при дисоціації вапняку, з присутніми в реакційному просторі оксидами з утворенням залізокальцієвих та інших мінералогічних структур, що суттєво прискорює розкладання вапняку та знижує затрати теплоти на процес дисоціації вапняку.

Для перевірки результатів теоретичного аналізу були проведені експериментальні дослідження [90, 93], які направлені на визначення швидкості та ступеню дисоціації вапняку при додаванні до нього залізовмісної сировини.

Дослідження проводили в 3 етапи. На першому етапі вивчали процес дисоціації чистого вапняку. На другому етапі аналізували особливості термічного розкладу вапняку в суміші із залізорудним концентратом. Для проведення дослідження використовували тонкоподрібнений (до 0,1 мм) вапняк і залізорудний магнетитовий концентрат, із яких формувалась суміш у співвідношенні концентрат-вапняк, %: 0 - 100, 25 - 75, 50 - 50, 75 - 25, яку потім спресовували у брикети розміром 10 x 10 x 10 мм. На третьому етапі досліджували процес дисоціації вапняку в гранулах, утворених кусочками вапняку крупністю 3 - 12 мм та оболонкою товщиною 0,25 - 0,90 мм із залізорудних матеріалів (концентрат, залізна руда). Після отримання зволжених гранул їх змішували з твердим паливом.

Кусочки чистого вапняку, брикети та гранули завантажували окремо в лабораторну установку, забезпечену ваговим пристроєм і аналізатором складу відхідних газів. Досліди проводили при різних температурах, °C: 900, 1000, 1100, 1200 і 1300. Оцінювали зміну ступеня та швидкості дисоціації вапняку в різних умовах.

Дослідження на першому етапі ступеню та швидкості дисоціації кусочків вапняку та брикетів із чистого вапняку приведені на рис. 3.1 та рис.3.2 (а). Результати даних досліджень в цілому відповідають відомим уявам та результатам раніше проведених експериментів [91 - 92]. Ступінь дисоціації вапняку залежить від температури в реакційному полі. При підвищенні температури зростає швидкість та ступінь дисоціації вапняку. Для брикетів та кусочків вапняку ступінь та швидкість дисоціації майже однакові. Максимальний ступінь досягається при температурах в реакційному полі 1100 - 1400°C.

3.1.1 Дослідження ступеню та швидкості дисоціації брикетів із вапняку та залізородного концентрату

Для дослідження впливу добавки залізородного концентрату на ступінь та швидкість дисоціації були використані тонкоподрібнені матеріали, такі як вапняк та магнетитовий концентрат крупністю менше ніж 0,1 мм [90]. Характеристика компонентів шихти наведена в таблиці 3.1.

На рис. 3.1(а - г) наведено результати дослідження ступеню дисоціації брикетів із суміші вапняку та концентрату в порівнянні із брикетами чистого вапняку. З даних, приведених на рис.3.1, видно, що ступінь дисоціації залежить від температури в реакційному просторі і кількості концентрату.

При температурі 900°C (рис.3.1а) максимальний ступінь дисоціації (більше ніж 80%) має місце у брикетів з суміші, що складається з 75% концентрату і 25% вапняку. Для чистого вапняку при таких же умовах ступінь дисоціації складає 43%. Найбільш значний вплив на швидкість дисоціації добавки концентрату мають при температурі 900 °C.

Таблиця 3.1

Хімічний склад шихтових матеріалів

Матеріали	Вміст, %							
	Fe _{заг.}	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ВПП
Залізорудн. концентрат	69,33	28,95	58,31	9,85	0,65	0,74	0,34	0,65
Вапняк звичайний	0,28	-	0,40	1,34	0,56	53,22	0,92	43,56
Зола коксу	12,66	-	18,09	49,42	26,6	4,48	1,40	-

При температурах 1000 °С і 1100 °С (рис.3.1 б, в) ступінь дисоціації брикетів з чистого вапняку наблизився до ступеня дисоціації брикетів з суміші, але час досягнення одного і того ж ступеню розкладання для чистого вапняку був набагато більше. Швидкість дисоціації вища для брикетів із суміші лише на першій хвилині. До другої хвилині витримки вони вирівнюються, а в надалі швидкість дисоціації вища для брикетів із суміші 75% концентрату і 25% вапняку.

При температурі 1200 °С (рис.3.1г.) ступінь повної дисоціації брикетів із суміші вапняку з концентратом досягається при меншому часі витримки (приблизно 2 хвилини). Також слід врахувати, що при цій температурі з'являються рідкі фази та проходять процеси взаємодії між твердими та рідкими складовими брикетів, що, ймовірно, знаходить своє відображення в зміні ступеню дисоціації.

Отримані результати досліджень свідчать про те, що досягнення ступеню повної дисоціації вапняку у присутності залізовмісного матеріалу відбувається швидше та при більш низьких температурах реакційного поля, що дозволяє знизити витрати твердого палива на випал вапняку. Ці дані

підтверджують результати термодинамічного аналізу реакцій взаємодії вапняку з оксидами, що входять до складу залізорудного матеріалу.

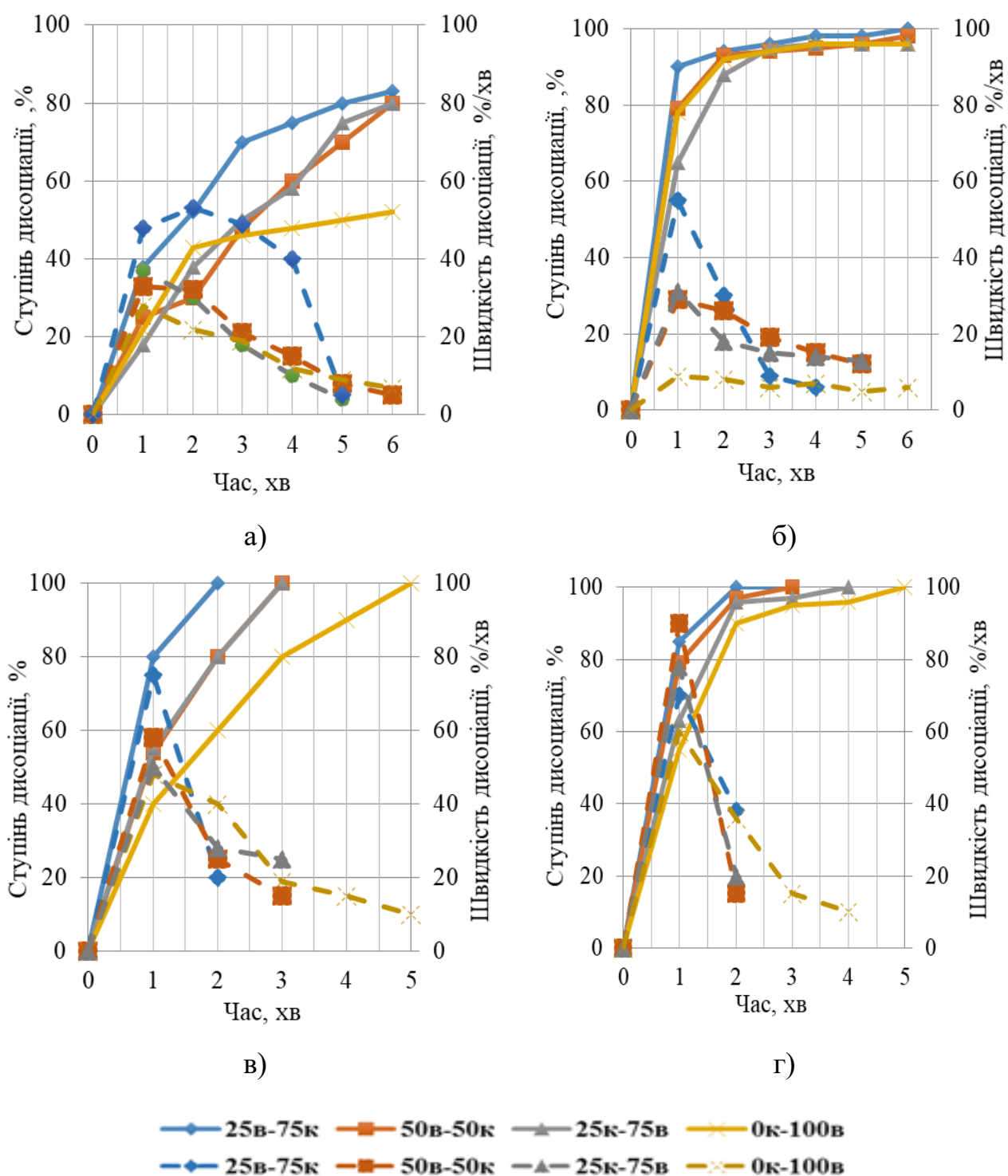


Рис.3.1 - Залежність ступеню та швидкості дисоціації вапняку від кількості концентрату при різних температурах, суцільна лінія - ступінь дисоціації, штрихпунктирна – швидкість дисоціації: а) 900 °C; б) 1000 °C; в) 1100 °C; г) 1200 °C

3.1.2 Дослідження кінетики дисоціації комбінованих гранул із вапняку та залізорудного концентрату

Враховуючи що виробництво брикетів потребує додаткового подрібнення вапняку до крупності менше ніж 0,1 мм, більш ефективним та технологічним є спосіб отримання комплексного флюсу із комбінованих гранул, які уявляють собою кусочки вапняку, на поверхню якого накочується шар залізорудного концентрату [93].

Для проведення експериментів були використані наступні шихтові матеріали:

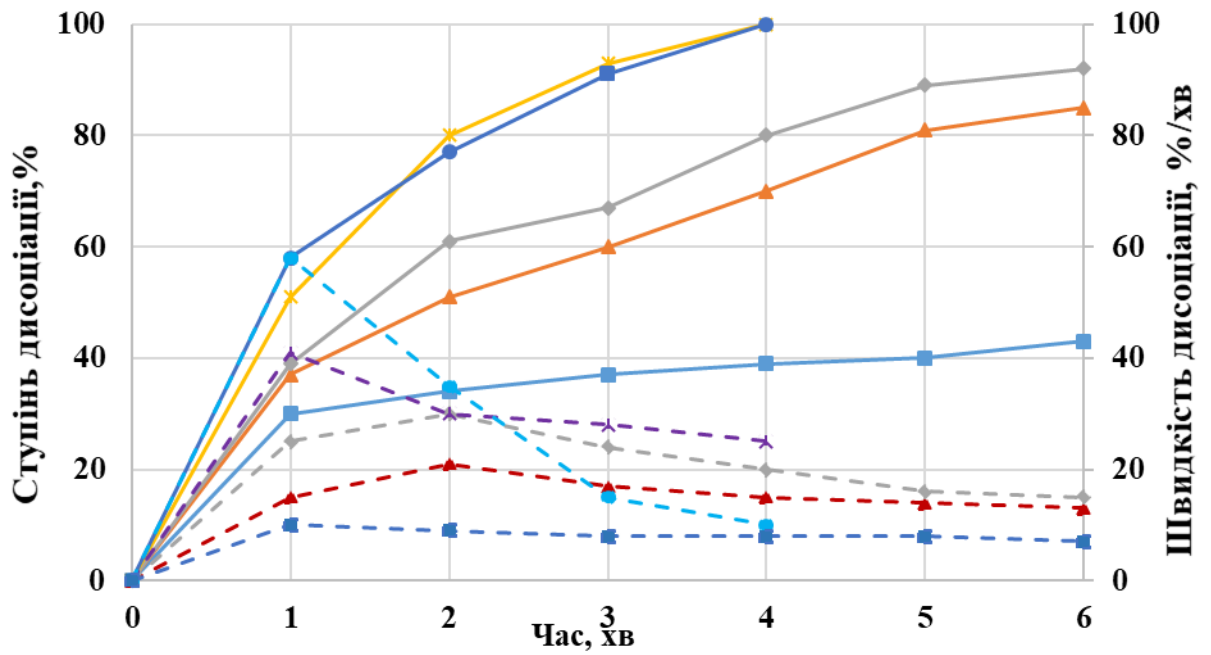
- вапняк крупністю 3 - 12 мм в кількості 75% від загальної маси гранули;
- магнетитовий концентрат крупністю менше ніж 0,1 мм в кількості 25% від загальної маси шихти.

Хімічний склад шихтових компонентів приведений в табл.3.1

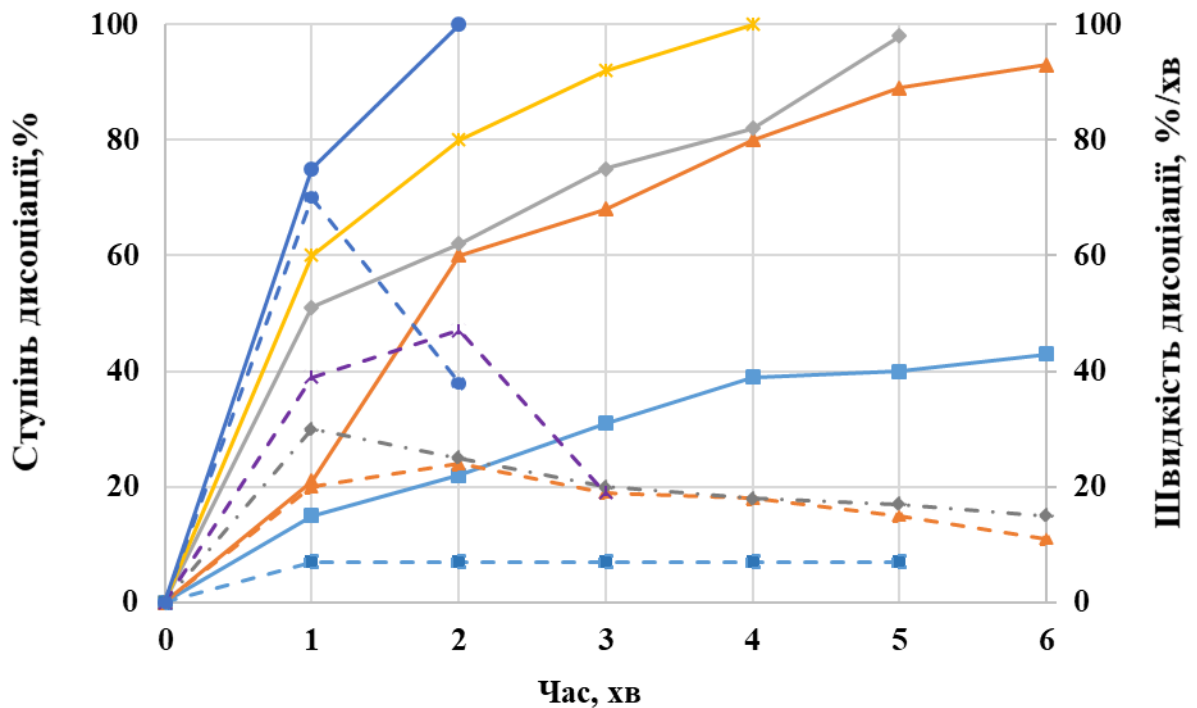
Комбіновані гранули отримували таким чином: для формування гранул шматочки вапняку розміром 3 - 12 мм попередньо змочують і направляють в гранулятор для накочування магнетитового концентрату. Товщина шару накатаної суміші змінювалася в межах 0,5 - 1 мм. Після отримання комбінованих гранул їх змішували з твердим паливом. Отримані гранули обпалювали в лабораторній установці, забезпеченою ваговим пристроєм і аналізатором складу відпрацьованих газів. Дослідження проводили в температурному інтервалі 900 - 1300°C.

На рис.3.2а і б наведені залежності ступеню і швидкості дисоціації чистого вапняку та вапняку в гранулах.

З даних, наведених на рис.3.2, видно, що при температурі 900 °C наявність на вапняку оболонки з концентрату не надає інтенсифікуючої дії на процес дисоціації вапняку.



а)



б)

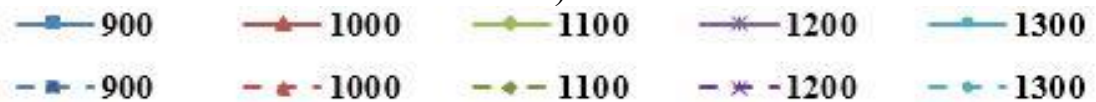


Рис.3.2 - Залежність ступеню та швидкості дисоціації чистого вапняку (а) та вапняку із накатом(б), суцільна лінія - ступінь дисоціації, штрихпунктирна – швидкість дисоціації

Ступінь дисоціації для чистого вапняку досягає 40% на 6-ій хвилині ізотермічної витримки, так само як і при наявності покриття. При температурі 900 °С швидкість дисоціації майже однакова як для вапняку з накатом, так і для чистого вапняку.

При температурах 1000 - 1300°C наявність покриття з концентрату має помітний вплив на ступінь дисоціації вапняку. Так, ступінь дисоціації, який дорівнює 100%, для чистого вапняку при температурі 1300 °С досягається за 4 хвилини, а для вапняку з покриттям за 2 хвилини. При підвищенні температури до 1000 - 1300°C швидкість дисоціації вапняку з накатом вище, ніж для чистого вапняку.

Так само, як і для брикетів з суміші, для комбінованих гранул підвищення швидкості дисоціації вище лише в початковий період дисоціації. З часом швидкості дисоціації вирівнюються. Ці факти підтверджують технологічність обраного напрямку виробництва комплексного флюсу внаслідок поєднання процесів виробництва вапна і утворення феритів кальцію. Для гранул з покриттям характерна більш висока швидкість дисоціації при температурах 1100 - 1300°C, що говорить про те, що в даних умовах можливе отримання флюсу згідно запропонованої технології

Порівнюючи технології отримання комплексного флюсу можна зробити висновок, що брикети мають більший ступінь дисоціації вапняку, ніж комбіновані гранули при низьких температурах випалу (900 - 1000°C). Це пояснюється більшою реакційною поверхнею тонкоподрібненого вапняку, тому він більш активно взаємодіє з оксидами концентрату. Проте при підвищенні температури швидкість та ступінь дисоціації як для гранул, так і для брикетів однакова.

Також при виробництві комплексного флюсу із брикетів все одержане вапно значною мірою переходить в різні сполуки, що зменшує ефективність його застосування в процесах підготовки металургійної сировини.

3.2 Використання залізної руди в якості залізвмісної сировини при отриманні комбінованих гранул

Для порівняння були проведені дослідження особливості випалу вапняку та утворення феритів з гранул, оболонку яких утворює шар залізної руди крупністю 0 - 10 мм, що вміщує менше рудного мінералу і більше пустої породи.

Були проведені чотири серії спікань. Досліди проводили при певному співвідношенні залізної руди, вапняку та палива. Співвідношення шихтових матеріалів для кожного спікання приведені в табл.3.2. Результати впливу додавання певної кількості залізної руди на процес випалу вапняку оцінювались шляхом порівняння із процесом випалу чистого вапняку.

Таблиця 3.2

Співвідношення між шихтовими матеріалами для кожної серії спікань

<i>Матеріал</i>	1-ше спікання	2-ге спікання	3-тє спікання	4-те спікання
<i>Вапняк</i>	100	90	80	70
<i>Залізна руда</i>	0	10	20	30
<i>Паливо</i>	12	10	8	6
	-	12	10	8
	-	14	12	10

При додаванні залізної руди в кількості 10, 20 та 30% від маси вапняку, відповідно, змінювали кількість палива, що йде на випал тому, що кількість необхідної теплоти на процес випалу змінюється. Тому для вибору оптимальної кількості палива в кожній серії випалу його кількість збільшувалась на 2,0%.

Для отримання комбінованих гранул поверхню вапняку зволожували водою в кількості 5% від загальної маси шихти, після чого накочували шар руди крупністю 0 - 10 мм, потім до отриманих гранул додавалось тверде

паливо, крупністю 0 - 10 мм. Гранулометричний склад шихтових матеріалів приведений в табл.3.3.

Окомковану шихту спікали в агломераційній чаші. Висота шару шихти складала 300 мм. Запалювання палива шихти здійснювали природним газом на протязі однієї хвилини. Розрідження під колосниковою решіткою було встановлено на рівні 450 - 500 мм.вод.ст.

Початком спікання вважали момент запалювання шихти, а закінчення - досягненням максимальної температури відхідних газів. Отриманий спек вивантажували із чаші та визначали його вагу. Потім спек випробували на міцність та визначали гранулометричний склад отриманого продукту по виходу класів, мм : 0 - 5; 5 - 10; 10 - 30.

Таблиця 3.3

Гранулометричний склад шихтових матеріалів

Матеріал	Фракції (мм), %					
	+10	8-10	6-8	4-6	3-4	0-3
Вапняк	21	29,5	5,0	31,6	2,7	4,2
Залізна руда	27,6	7,4	1,8	18,7	0,6	43,9
Паливо	11,4	5,7	3,8	19,5	6,5	50,1

Якість отриманого комплексного флюсу оцінювали величиною питомої продуктивності установки по спеку і по кількості СаО в спеку, які визначались за формулами:

$$P = \frac{G \cdot 60}{1000 \cdot S \cdot \tau}, \text{ т/м}^2 \cdot \text{год}; \quad (3.1)$$

де: P – питома продуктивність по спеку, т/м²·год;

G – вага спеку, кг;

S – площа спікання, м²;

τ – час спікання, хв

$$P = \frac{G \cdot CaO_g \cdot 60 \cdot 0,01}{1000 \cdot S \cdot \tau}, \text{ т/м}^2 \cdot \text{год (CaO)}; \quad (3.2)$$

де: CaO_g – вміст CaO в спеку, %;

Результати проведених досліджень приведені в табл. 3.4 та на рис. 3.3-3.4.

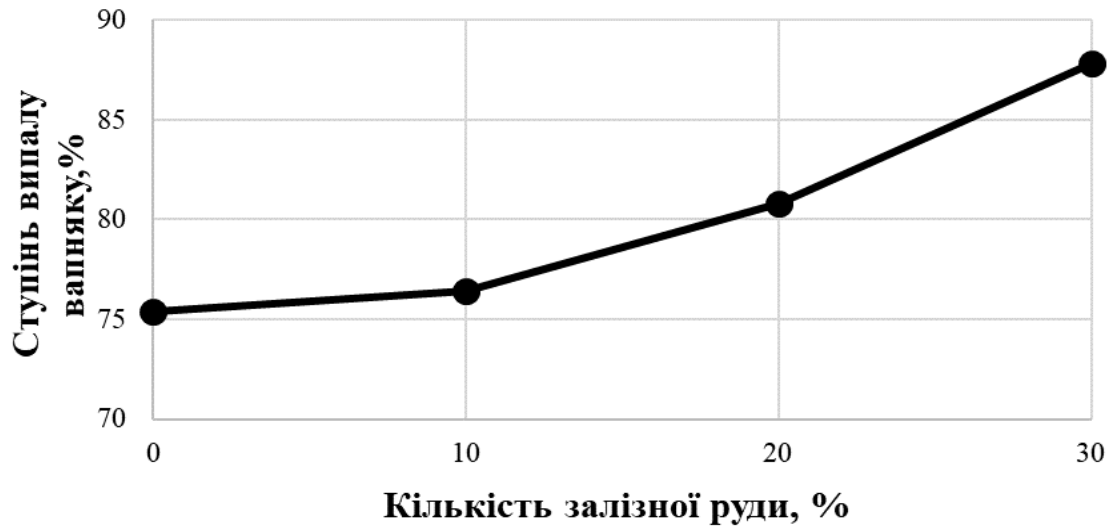


Рис.3.3 - Залежність ступеню випалу вапняку від вмісту залісної руди

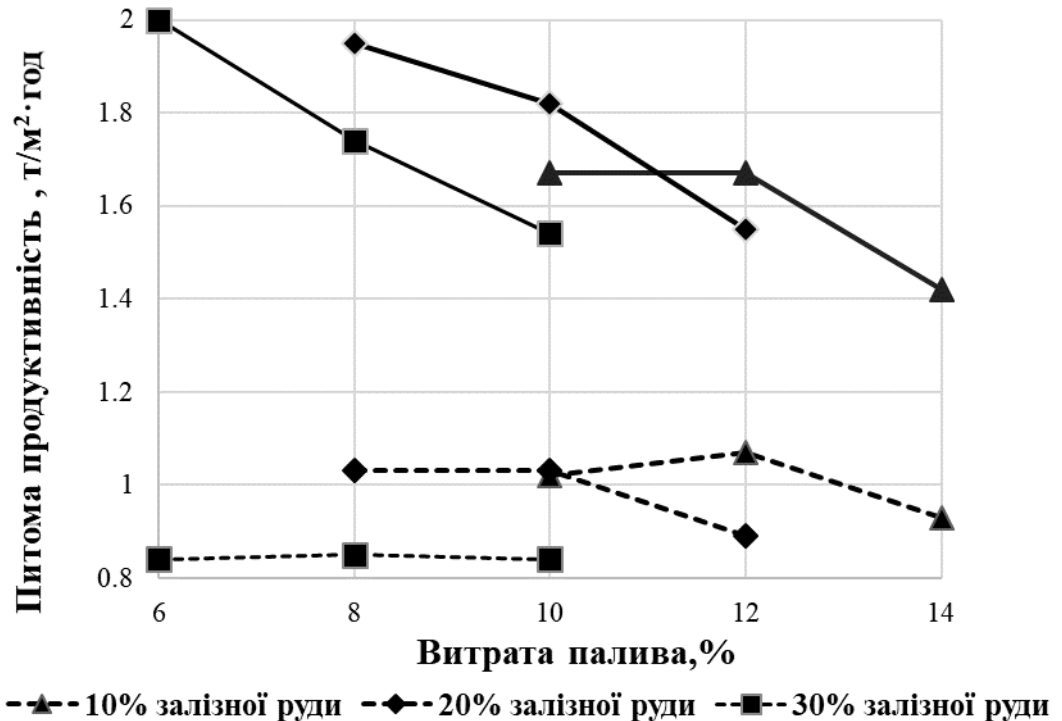


Рис.3.4 -Залежність питомої продуктивності установки по спеку(суцільна) та по CaO (штрихпунктирна) від вмісту залісної руди

Таблиця 3.4

Показники спікання комплексного флюсу із вапняку та залізної руди

Показники	1	2			3			4		
Вміст залізної руди, %	0,0	10,0			20,0			30		
Вміст палива, %	12,0	10,0	12,0	14,0	8,0	10,0	12,0	6,0	8,0	10,0
Кількість завантаженої шихти, кг	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Усадка, мм	100	40	55	90	30	40	40	25	35	30
Швидкість спікання, мм/хв	26,2	30,0	31,4	28,3	32,4	31,6	27,3	28,6	27,3	25,0
Маса спеку, кг	1,1	1,19	1,17	1,13	1,26	1,24	1,23	1,41	1,30	1,26
Питома продуктивність по спеку, т/м ² ·год	1,35	1,67	1,67	1,42	1,95	1,82	1,55	2,0	1,74	1,54
Питома продуктивність по СаО, т/м ² ·год	1,02	1,02	1,07	0,93	1,03	1,03	0,89	0,84	0,85	0,84
Ступінь випалу вапняку, %	75,40	76,40	82,10	83,60	69,60	75,0	80,80	62,90	79,90	87,80

Перше спікання (чистий вапняк крупністю 4 - 12 мм та кількість палива 12%) було прийнято за базове. В даній серії отримали ступінь випалу вапняку 75,4%, а питому продуктивність по виходу спеку 1,35 т/м²·год та по виходу СаО - 1,02 т/м²·год.

В результаті проведених спікань було встановлено, що для кожної серії дослідів суттєвий вплив на ступінь випалу вапняку має кількість палива, що йде на процес.

Так, для шихт, які вміщують 10% залізної руди, збільшення кількості палива на 4% призводить до підвищення ступеню випалу вапняку на 7,2%, а для шихт, що вміщують 20 та 30% залізної руди це збільшення склало 11,2 та 24,9% відповідно. Такий же вплив кількість палива має і на питому продуктивність установки по вмісту СаО в спеку (збільшення склало 4,42; 6,95 та 12,49%).

Водночас, збільшення кількості палива в шихті має помітний вплив на швидкість процесу спікання та випалу, а саме – зниження вертикальної швидкості випалу (табл.3.4). Це пояснюється тим, що при збільшенні кількості вуглецю в шихті швидкість вигорання вуглецю знижується, що призводить до зниження швидкості переміщення зони високих температур. При цьому збільшуються температури в зоні горіння, що призводить до підвищення ступеню випалу.

Збільшення ступеню випалу та вмісту СаО в спеку більш помітне в кожній наступній серії спікання. Це пояснюється тим, що при введенні великої кількості залізної руди збільшується і вологість шихти, це призводить до утворення стабільного шарового горіння палива подібно до агломераційного процесу, що і знаходить своє відображення в збільшенні ступеню випалу вапняку.

Враховуючи двоякість впливу кількості палива на процес спікання комплексного флюсу із залізної руди та вапняку, виникає необхідність вибору оптимальної кількості палива для процесу випалу. Таким критерієм оцінки слід вважати продуктивність установки по СаО.

З табл.3.4 та рис.3.3-3.4, оптимальна кількість палива, що йде на процес випалу, складає для шихт, які вміщують 10; 20 та 30% залізної руди, 12; 8,0 та 8,0 відповідно. Питома продуктивність по CaO, яка отримується при спіканні цих шихт при даній кількості палива складає, відповідно, 1,07; 1,03 та 0,85 т/м²·год, а питома продуктивність по спеку, відповідно, 1,77; 1,95 та 1,74 т/м²·год.

Значне підвищення питомої продуктивності по спеку відбувається внаслідок підвищення вертикальної швидкості процесу випалу та збільшення маси отриманого продукту.

Підвищення питомої продуктивності по вмісту CaO відбувається в результаті збільшення кількості CaO в спеку та росту вертикальної швидкості випалу. При чому, це збільшення питомої продуктивності по CaO відбулось при спіканні шихт, які вміщують 10, 20 та 30% залізної руди, що пояснюється зменшенням вмісту вапняку в шихті.

Окрім цього, підвищення вмісту залізної руди та палива в шихті призводить до більш значного розвитку рідкофазних реакцій в зоні високих температур та збільшення газодинамічного опору зони спікання.

При температурах 1100 - 1300°C відбувається місце утворення розплаву, який починає взаємодіяти із компонентами залізовмісного матеріалу та свіжовипаленим вапном. В момент закінчення розкладання та охолодження вапняку переріз гранули має багат шарову структуру: шар змішаного матеріалу (зовні), шар проміжного продукту і шар обпаленого вапна в ядрі гранули в кількості 15 - 25% від вмісту вапна у вапняку.

3.3 Дослідження фазового складу та петрографії комплексного флюсу з комбінованих гранул

Наведений механізм процесів формування структури гранул підтверджується результатами петрографічного аналізу мікроструктури зразків випалених гранул із концентрату та гематитової руди.

Для вивчення отриманих зразків комплексного флюсу із залізної руди та концентрату була розроблена технологія підготовки та шліфування зразків. Враховуючи крихкість отриманих комплексних флюсів та рихлість вапна, а також для ізоляції вільного вапна від впливу вологи повітря їх просочували самотвердіючою пластмасою на основі сополімеру акрилової групи, типу порошок-рідина (Редонт).

Після полімеризації зі зразків виготовляли аншліфи із застосування керосину замість води при їх нарізанні та шліфуванню в звичному порядку.

Після виготовлення кожного зразку його відразу досліджували під мікроскопом, а при необхідності його подальшого дослідження зберігали в керосині через те, що на повітрі вільне вапно взаємодіє із вологою повітря, що призводить до руйнування зразку за кілька годин.

Дослідження фазового складу проводили за допомогою дифрактограм, які були одержані на дифрактометрі ДРОН -2. Зйомку проводили в нефільтрованому кобальтовому опромінюванні ($\lambda = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{м}$). Напруга на трубці сягала 30 кВ при силі анодного струму 15 мА. Було вибрано два зразки: коп-91 для комплексного флюсу із концентрату; коп-92 для комплексного флюсу із гематитової руди.

В дифрактометрі ДРОН -2 застосовується схема фокусування по Брентано, коли при падінні пучка променів, що розходяться, на плоску відображальну поверхню, промені фокусуються в точці, якщо відстань від фокуса трубки до зразка дорівнює відстані від зразка до цієї точки і кути променю, що падає та відображається, рівні.

Перед початком зйомки лічильник встановлювався під кутом 10 град. до напрямку первинного пучка променів. При зйомці лічильник обертався зі швидкістю 2 град/хв навколо вертикальної осі гоніометру, а зразок – 0,01 град/хв. На лічильнику було встановлено отвір шириною 0,25 мм.

Визначення фазового складу проводили шляхом порівняння таблиць міжплоскостних відстаней та відповідних їм інтенсивностей відображення променів дослідного зразка із такими таблицями з'єднань, які приведені в

довідниках по рентгеноструктурному аналізу [94]. Інтенсивність найбільш сильного дифракційного максимуму приймається за 100%, інтенсивність інших – виражається в долях самої сильної лінії.

Для встановлення присутності даного хімічного з'єднання в дослідному зразку в таблиці значень цієї сполуки знаходять таку величину, яка відповідає максимальній інтенсивності. Потім це значення необхідно знайти в таблиці міжплоскостних відстаней дослідного зразка. Якщо таке значення не було знайдено, тоді можливо стверджувати, що дана сполука відсутня в дослідному зразку. Якщо спостерігається збіг 4-5 найбільш сильних ліній і співвідношення їх інтенсивностей в дослідному об'єкті близьке до даних із довідника, тоді можливо стверджувати, що така сполука є в дослідному об'єкті.

Дифрактограмні криві досліджуваних зразків приведені на рис. 3.5-3.6

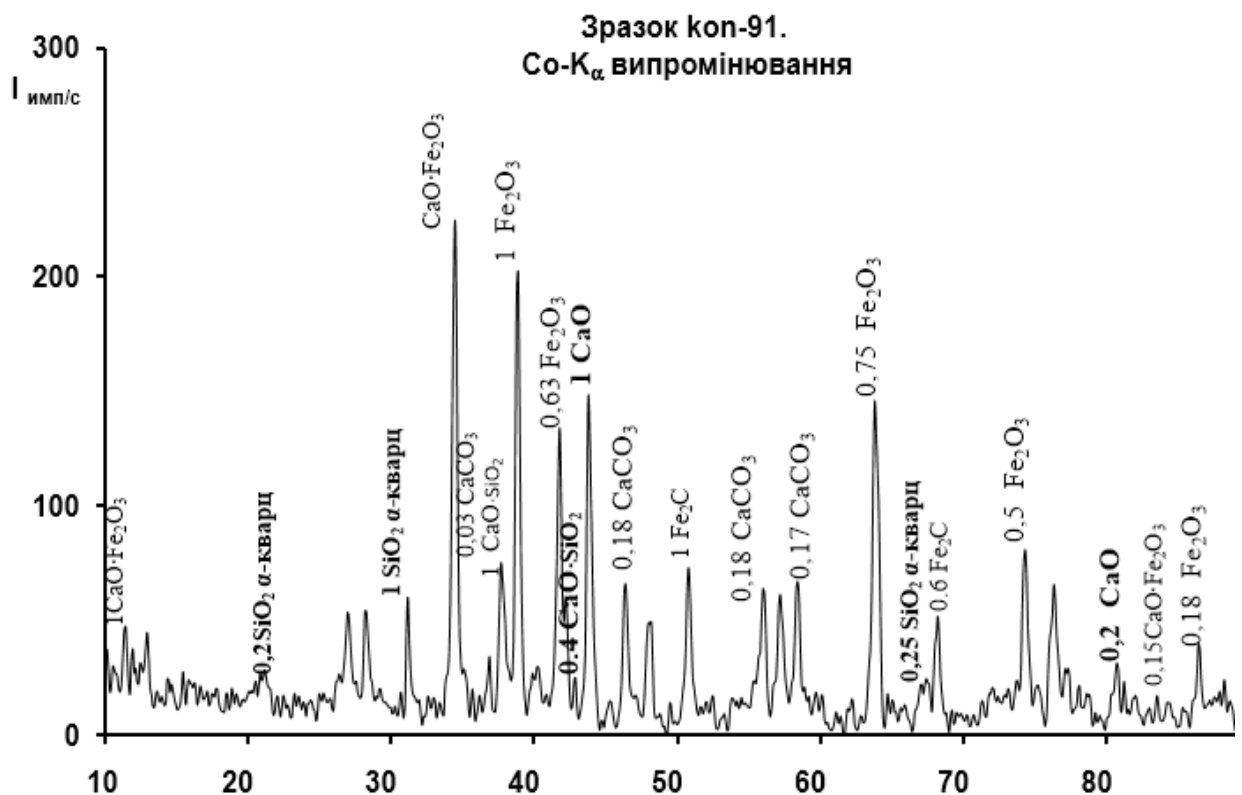


Рис.3.5 – Дифрактограма комплексного флюсу на основі залізородного концентрату та вапняку

На дифракційній кривій рис.3.5 знайдені інтерфракційні максимуми, які відповідають однокальцієвому фериту, значній кількості гематиту та вапна.

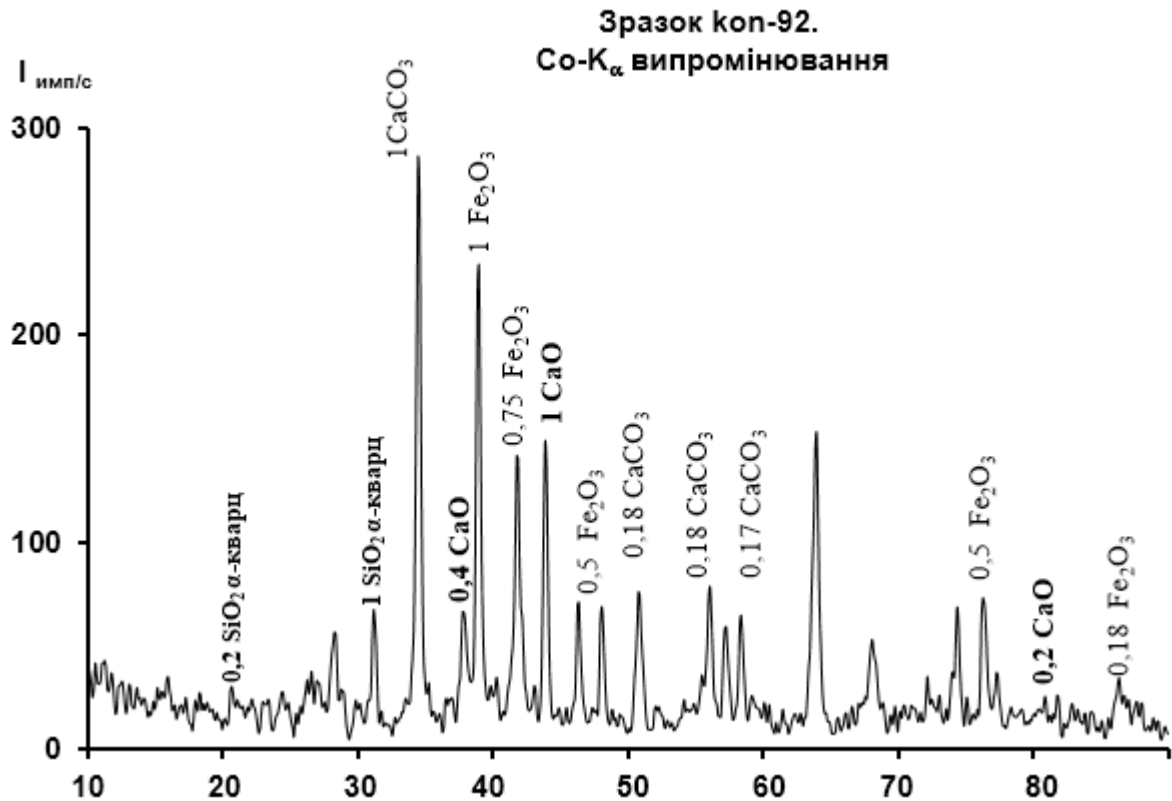


Рис.3.6 – Діфрактограма комплексного флюсу на основі гематитової руди та вапняку

На дифракційній кривій рис.3.6 максимум відповідає вапняку, який залишився при випалюванні із гематитовою рудою, однокальцієвому фериту та гематиту.

Для дослідження мінерального складу та структур під мікроскопом були вибрані зразки комплексного флюсу із концентрату та гематитової руди (досліди серії 2 б, в; 3 а; 4 а, б, в.).

Структура та мінеральний склад комплексного флюсу на основі вапняку та залізорудного концентрату приведені на рис. 3.7.

На рис.3.7а,б приведена мікроструктура комплексного флюсу, з якої видно, що застиглий розплав (світла зона) розміщується на межі із залишками вапняку – сірі із кавернами. З утвореного розплаву виникли призматичні кристали силікатів кальцію та евтектика з однокальцієвого фериту та гематиту(біле), чорне кругле та каверноподібне – пори.

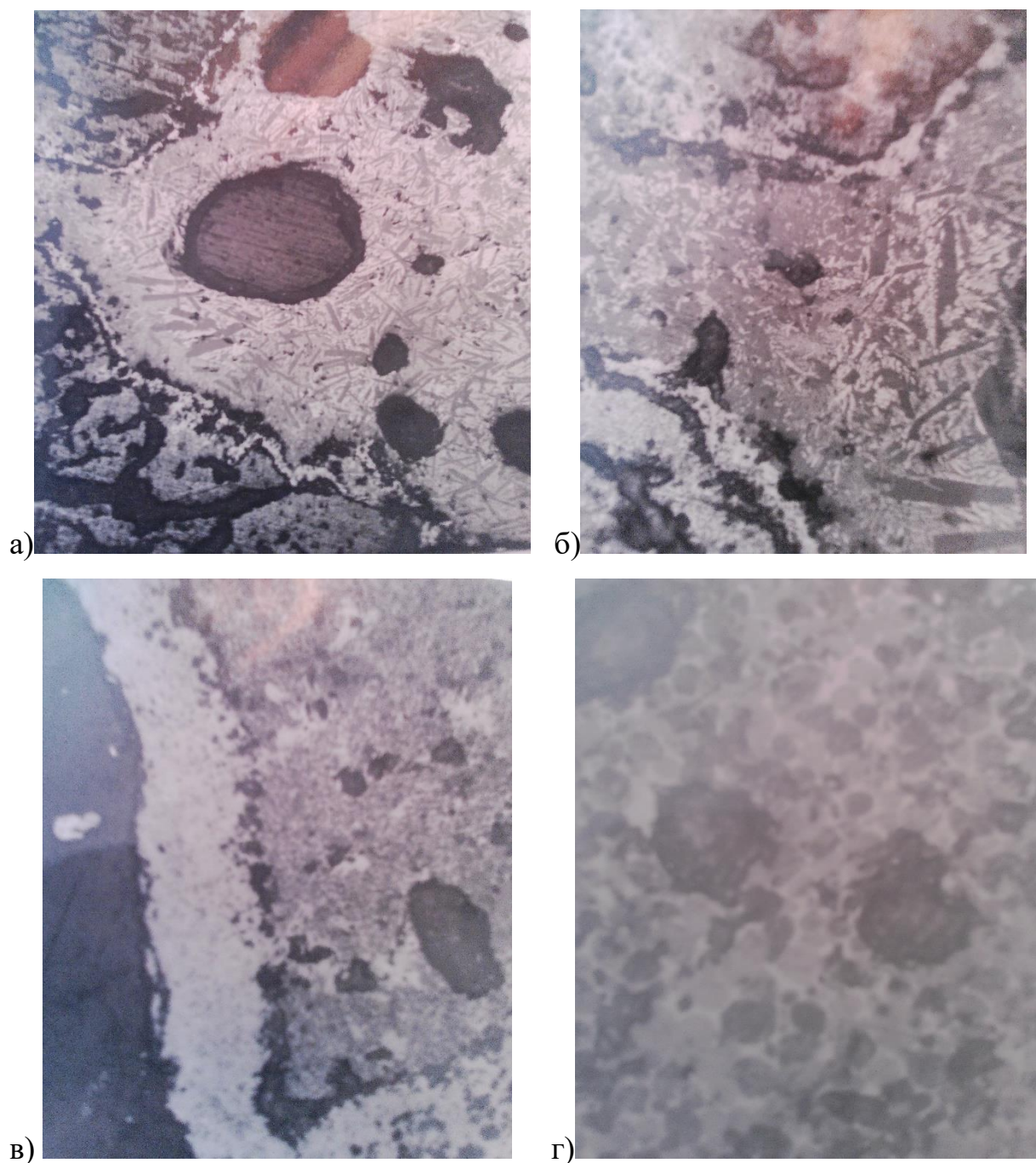


Рис.3.7 - Мікроструктура зразків комплексного флюсу із концентрату

На рис.3.7 в, г приведена мікроструктура округлих глобулярних зерен вапна, які оточені феритами кальцію – світло-сіре, чорне - пори.

На рис.3.8а,б представлена характерна мікроструктура та розподіл різних фаз, які утворилися на площі взаємодії вапняку та гематитової руди. Чорні скупчення округлих зерен – вапно, близько до вапна примикає вузька сіра зона із двокальцієвих феритів, за нею - світло-сіра зона з однокальцієвих феритів, тут же - зона із двокальцієвих силікатів (темно-сірі зони) і за ними – широка зона однокальцієвих та полукальцієвих феритів, в яких розчинений двокальцієвий силікат, що входять в безпосередній контакт із гематитом – біле, чорні – пори.

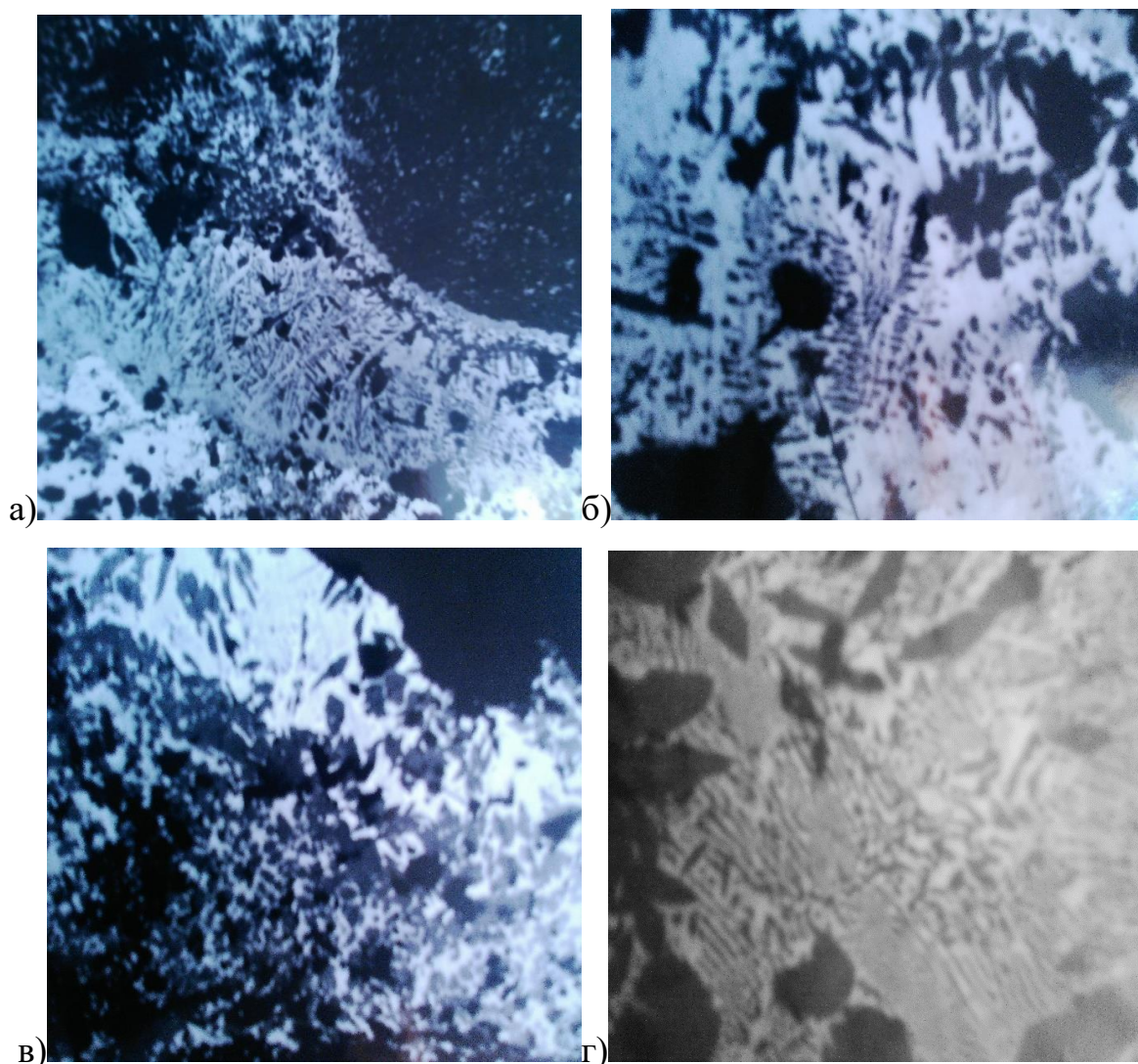


Рис.3.8- Мікроструктура зразків комплексного флюосу

На рис.3.8 в, г представлена мікроструктура краю одержаної гранули. Зліва направо: край зразка - ферити, всередині округлі зерна – вапно. Головною фазою є вапно, потім ферити кальцію та незначна частина силікатів. Вапно має округлу форму зерен, які торкаються один одного або оточені оболонкою із феритів кальцію.

На рис 3.9а представлена ділянка блокової структури комплексного флюсу із «озером» розплаву, із якого викристалізувались силікати кальцію (серед світлих «озер»). Основа (темно-сіра) складається із розчинів вапна, феритів кальцію, чорне – пори.

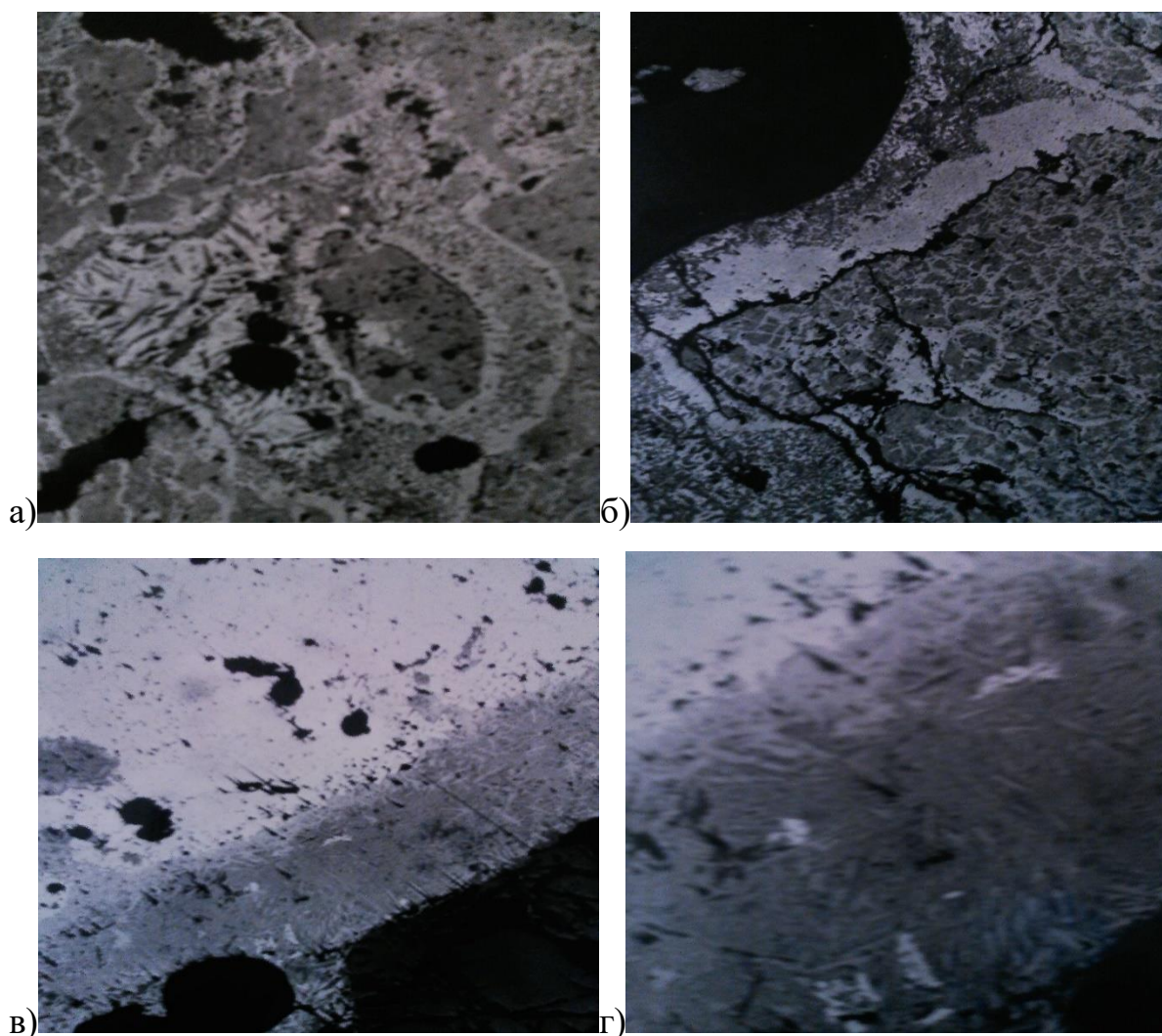


Рис.3.9- Мікроструктура зразків комплексного флюсу

На рис 3.9б представлена ділянка вапняку (темно-сіра), не повністю випаленого, який просочений феритами кальцію (світло-сіре). По краях вапняк, оточений феритами та силікатами кальцію, чорне – пори.

На рис3.9в, г. представлена перемичка між магнетитом (світле, зверху зліва) та кусочком вапна (сіре, знизу справа), яка складається із феритів та силікатів кальцію, серед феритів дендрити гематиту - білі.

На рис.3.10а представлена мікроструктура комплексного флюсу із руди та вапняку. Округлі включення – вапно, призматичні кристали – трикальцієві силікати посеред феритокальцієвої складової (світлосіре)

На рис.3.10б представлена мікроструктура комплексного флюсу, який витримували певний час на повітрі. Зерна вапна мають тут чорний колір, у зв'язку із тим, що вапно прореагувало із вологою повітря та утворило плівку із гідрату кальцію.

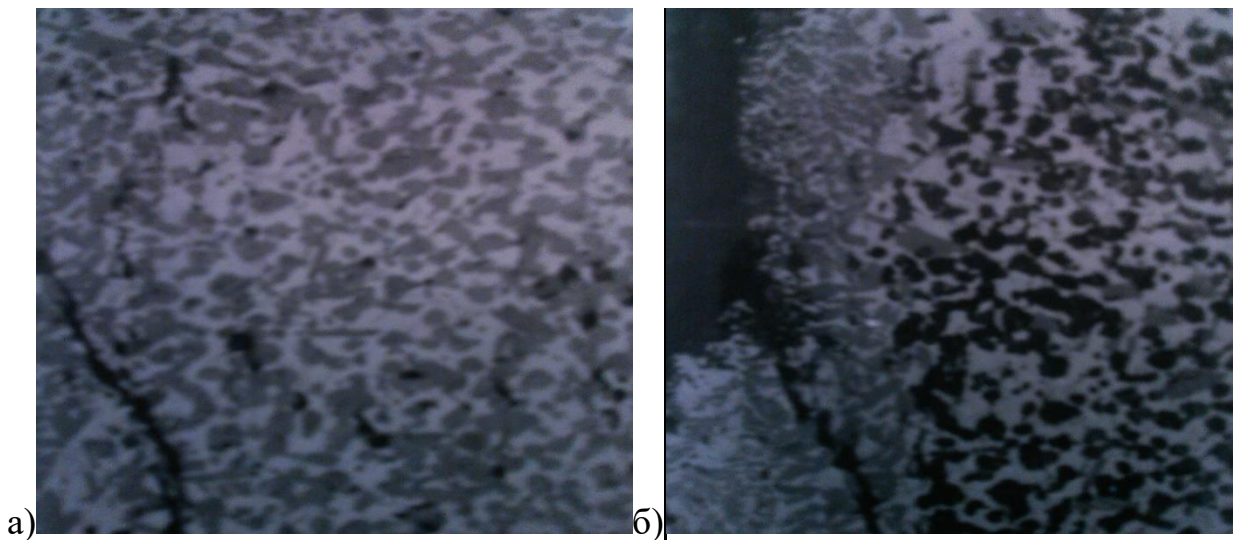
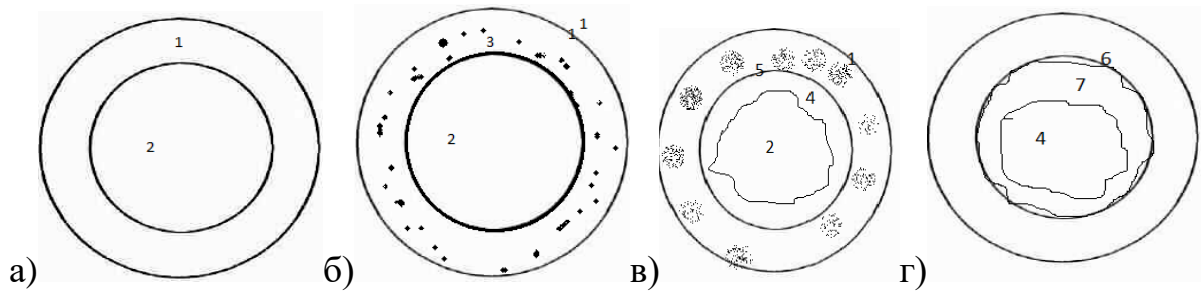


Рис.3.10- Мікроструктура зразків комплексного флюсу

В зразках комплексного флюсу із вапняку та гематитової руди кількість рідких фаз значно більше, ніж при спіканні комплексного флюсу із концентрату, що пояснюється впливом значної кількості пустої породи.



1 – накатаний шар; 2 – вапняк; 3 – зона початкового протікання реакцій взаємодії; 4 – вапно; 5 – зона взаємодії утвореного вапна з оксидами концентрату; 6 – спечені ферити 7 – зона просочення розплавом

Рис.3.11 – Механізм взаємодії між концентратом в накаті та вапняком при різних температурах: а) 900°C; б) 1000°C; в) 1100°C; г) 1200-1300°C

На рис.3.11 наведено взаємодію між концентратом в накаті та вапняком при різних температурах

При $t \geq 900^\circ\text{C}$ (рис. 3.11а) шляхом подачі зовнішньої теплоти гранула з накатаним шаром концентрату нагрівається до 900°C . При просуванні вглиб гранули температура знижується. У кірці накату починається розкладання вапняку в накатаній суміші. Утворюється CO_2 , через пори накатаного шару видаляється в ламінарну плівку, а потім в атмосферу. З вапняку утворюється невелика кількість вапна, що розпушує кірку накату і робить її більш доступною газу CO_2 , з іншого боку, це вапно вступає в твердофазні реакції, насамперед, з оксидом заліза концентрату, утворюючи однокальцієвий ферит. Вирівнювання температури по радіусу гранули призводить до початку розкладання основного шматка вапняку на кордоні вапняк-накат. Підвищення цієї температури $>900^\circ\text{C}$ прискорює процес розкладання вапняку як в накаті, так і в ядрі гранули. При цьому серйозного впливу оксиди концентрату на швидкість дисоціації вапняку не надають.

При температурах $\geq 1000^\circ\text{C}$ (рис. 3.11б) прискорюється процес твердофазної взаємодії вапна з оксидами в накатаному шарі. Одночасно починається процес інтенсивного розкладання вапняку в напрямку від кордону розділу накату і вапняку до ядра. При цьому утворюється шар вапна,

що має високу рихлість і відривається від шару кірки. На цій стадії ще не проявляється вирішальний вплив на розкладання вапняку компонентів концентрату.

При температурах 1200 °С (рис. 3.11в,г) і більше до зазначених вище процесів додається плавлення евтектики на основі феритів кальцію та утворення розплаву. Цей розплав заповнює пори вапна, що утворилися і вступає в безпосередній контакт із вапном, що утворюється. З цього моменту починається інтенсивний розвиток рідкофазних реакцій взаємодії вапна, що розклався з оксидами концентрату (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3). Це сприяє, з одного боку, до прискорення реакції розкладу вапняку з термодинамічній причин. З іншого боку, ці реакції відбуваються із виділенням теплоти, що при незмінній температурі з зовнішньої сторони гранули сприяє підвищенню температури всередині гранули та прискоренню процесів розкладання вапняку.

Результати проведених досліджень підтверджують технологічність обраного напрямку виробництва комплексного флюсу шляхом поєднання процесів виробництва вапна та феритних спеків.

На основі результатів фазового та петрографічного аналізу можна зробити наступні висновки:

- мінеральний склад феритних спеків в основному представлений феритами кальцію, вапном та силікатами. В незначній кількості серед спеків присутні паливо, троїліт та вапняк;
- мінеральний склад в спеках розміщений зонально та хаотично внаслідок нерівномірного розподілення компонентів шихти;
- особливістю даного комплексного флюсу є те, що при тривалій витримці його на відкритому повітрі, він має здатність руйнуватись під впливом гідроксиду кальцію.

3.4 Математичне моделювання процесу випалу комбінованих гранул на конвеєрній машині КМ-14

Отримані в дослідженнях матеріали покладені в основу при розробці математичної моделі процесу обпалювання комбінованих гранул на конвеєрній машині.

Модель базується на описі реальних фізико-хімічних і теплових механізмів, залучених в процес випалу окатишів. Перетворення в цій системі аналізуються з позицій кінетики, заснованої на кінетичних рівняннях. Для загального випадку топохімічного реагування модель масопереносу включає хімічну взаємодію і дифузію газового компонента у прикордонній плівці та через пористий шар продукту реагування.

Основні положення і допущення, прийняті в моделі:

1. Гранула постійного радіуса H , на яку накатаний шар з концентрату товщиною $0,1 H$ частками заданого середнього діаметра d_{gr} , розташованих із заданою порізністю - e .

2. Кожна гранула складається з магнетиту Fe_3O_4 , масова частка якого становить p_1 , вапняку $CaCO_3$ з масовою часткою p_2 , з масовою часткою вуглецю p_3 , кремнію – p_5 , глинозему – p_6 і магnezії – p_6 . Сума p_i дорівнює 1.

3. Через малий діаметр частинки концентрату приймаються ізотермічними, перепад температур по товщині вважається знехтувано малим.

4. В гранулі сумарна теплота в порожнечах, заповнених газом, в будь-який момент часу знехтувано мала в порівнянні з теплотою матеріалу.

5. Паливо розташовується поміж гранулами.

6. Теплові втрати при випалі не враховуються.

Вигляд моделі приведений на рис 3.12.

Для моделювання процесу випалу гранул на конвеєрній машині були використані математичні рівняння, які враховують ступінь розкладання вапняку, ступінь окиснення магнетиту, вигорання твердого палива та

випаровування гігроскопічної вологи. Також враховувались технологічні параметри конвеєрної машини: довжина машини, висота обпалюемого шару та кількість зон.

```

H:\Model\QBASIC.EXE
Файл  Редактирование  Просмотр  Поиск  Запуск  Отладка  Параметры  Справка
ALISA.BAS
DECLARE FUNCTION Enter1! (Nt%, XT!(), yt!(), xxt!)
' *****
' Расчет обжига гранул на конвейерной машине
' *****
' Исходные данные
' *****
H = .005      'Диаметр гранулы, м
Dp = .00005   'Толщина наката, м
eps1 = .1     'Пористость материалов
eps2 = .3     'Порозность гранулы
rho_s = 3000  'Плотность гранулы, кг/м^3
p1 = .88     'Доля магнетита в грануле
p2 = .74     'Доля известняка в грануле
p3 = .08     'Доля углерода в грануле
p4 = .01     'Доля глинозема в грануле
p5 = .01     'Доля магнезии в грануле

```

Рис.3.12 – Вигляд моделі

Диференціальне рівняння видалення вологи в гранулі:

$$L_{H_2O} \cdot \rho_{gr} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{\partial W_{H_2O}}{\partial \tau} = -\alpha_V \cdot (t_G - t_{\text{вип}}), \quad (3.3)$$

де $-L_{H_2O}$ - прихована теплота паротворення води, Дж/кг H_2O ;

- $W_{H_2O} = W_{H_2O}(x, \tau)$ - функція розподілу масової частки вологи в гранулах по висоті шару;

- $t_{\text{вип}}$ - температура випаровування вологи, $t_{\text{вип}} = 1000^\circ\text{C}$;

- ρ_{gr} - щільність невипалених гранул, $\text{кг}/\text{м}^3$;

- ε - порізність шару, частки ст;

- t_G - температура газу по висоті шару, $^\circ\text{C}$;

- α_V - об'ємний коефіцієнт тепловіддачі, $\text{Вт} / (\text{м}^3 \text{ К})$.

Реакція окислення магнетиту протікає від поверхні накатанного шару і до початку вапняку і визначається масообміном на поверхні комбінованої гранули і швидкістю дифузії кисню з поверхні гранули, а також швидкістю протікання реакції окислення.

$$V = \frac{16\pi r_M^2(\tau) \cdot P \cdot (C_{O_2}^{равн} - C_{O_2})}{R_o T_{ок} \cdot \left\{ \frac{1}{k_r} + \frac{r_M^2(\tau)}{r_{zp}^2 \cdot k_{gO_2}} + \frac{r_M(\tau)}{D_{O_2}} \cdot \left[1 - \frac{r_M(\tau)}{r_{zp}} \right] \right\}} \quad (3.4)$$

де, -V– швидкість реакції окислення магнетиту, моль Fe₃O₄ м/с;

- $r_M(\tau)$ – радіус ядра ще неокисленого магнетиту, м;

- $r_{zp} = \frac{d_{zp}}{2}$ – радіус гранул, м;

- P – загальний тиск газу, Па;

- $C_{O_2}^{равн}$ – рівноважна об'ємна концентрація O₂, моль/м³;

- C_{O_2} – об'ємна концентрація O₂ у поверхні гранул, моль/м³;

- R_o – універсальна газова постійна, Дж/(моль·К);

- $T_{zp} = t_{zp} + 273$ – температура гранул, К;

- k_r – швидкість хімічної реакції окислення магнетиту, м/с;

- k_{gO_2} – коефіцієнт массоотдачі на поверхні гранул, м/с; .

Для застосування цієї моделі до розкладання вапняку в гранулі використовується допущення, що процес дисоціації CaCO₃ в гранулі протікає так само, як і в шматку чистого вапняку, але з урахуванням його масової частки r_2 в присутності залізовмісних матеріалів. Таким чином, швидкість реакції розкладу вапняку визначається за рівнянням:

$$V_{CaCO_3} = \frac{4\pi r_{zp}^2 (C_{CO_2}^{равн} - C_{CO_2})}{\frac{1}{k_{CO_2}} + \left[\frac{r_{zp}}{r_1(\tau)} \right]^2 \frac{K_1}{k_1 R_o T_{zp}} + \frac{r_{zp} [r_{zp} - r_1(\tau)]}{r_1(\tau) D_{CO_2}}}, \quad (3.5)$$

де, -V_{CaCO₃} – швидкість реакції розкладу вапняку, моль/с;

- $C_{CO_2}^{рiвн}$ – рівноважна об'ємна концентрація CO_2 , моль/м³;
- C_{CO_2} – об'ємна концентрація CO_2 на поверхні гранул, моль/м³;
- k_{CO_2} – коефіцієнт масопереносу CO_2 на поверхні гранул, м/с;
- $r_1(\tau)$ – радіус ядра, що містить вапняк, який не розклався, в момент часу, м;
- K_1 – константа реакції розкладу вапняку, С⁻¹;
- k_1 – швидкість хімічної реакції розкладу вапняку, м/с;
- D_{CO_2} – коефіцієнт дифузії CO_2 в повітрі, м²/с.

Після введення параметрів роботи машини та властивостей одержаних комбінованих гранул, програма розраховує ступінь дисоціації вапняку та ступінь окиснення магнетиту при різному часу випалу, температуру гранул в шарі та температуру відхідних газів. Дані про ступінь дисоціації вапняку та ступені окиснення магнетиту при різному часі випалу приведені в таблицях 3.5-3.7.

Таблиця 3.5

Ступінь дисоціації вапняку та ступінь окиснення магнетиту при обпалюванні комбінованих гранул на конвеєрній машині при часі випалу

1.0 хв.

Шар	Температура відхідних газів, T _{газ} , °С	Температура гранули, T _{гр} , °С	Ступінь окиснення Fe ₃ O ₄ , д.о	Ступінь дисоціації CaCO ₃ , д.о	Ступінь вигорання твердого палива, С, д.о	Випаровування води H ₂ O, д.о
1	386	292	0	0	0	0
2	311	193	0	0	0	0
3	229	89	0	0	0	0
4	184	20	0	0	0	0.009
5	155	20	0	0	0	0.024
6	137	20	0	0	0	0.033
7	125	20	0	0	0	0.039
8	117	20	0	0	0	0.042
9	111	20	0	0	0	0.045
10	108	20	0	0	0	0.047

Таблиця 3.6

Ступінь дисоціації вапняку та ступінь окиснення магнетиту при обпалюванні комбінованих гранул на конвеєрній машині при часі випалу 11.0 хв.

Шар	Температура відхідних газів, $T_{\text{газ}}$, °C	Температура гранули, $T_{\text{гр}}$, °C	Ступінь окиснення Fe_3O_4 , д.о	Ступінь дисоціації CaCO_3 , д.о	Ступінь вигорання твердого палива, С, д.о	Випаровування води H_2O , д.о
1	150	405	1.0	0.782	1.0	0
2	280	491	1.0	0.832	1.0	0
3	402	580	1.0	0.881	1.0	0
4	511	657	1.0	0.916	1.0	0
5	606	728	1.0	0.944	1.0	0
6	698	811	1.0	0.983	1.0	0
7	789	897	1.0	0.992	1.0	0
8	884	994	1.0	0.999	1.0	0
9	995	1118	1.0	1.0	1.0	0
10	1121	1255	1.0	1.0	1.0	0

Таблиця 3.7

Ступінь дисоціації вапняку та ступінь окиснення магнетиту при обпалюванні комбінованих гранул на конвеєрній машині при часі випалу 17.0 хв.

Шар	Температура відхідних газів, $T_{\text{газ}}$, °C	Температура гранули, $T_{\text{гр}}$, °C	Ступінь окиснення Fe_3O_4 , д.о	Ступінь дисоціації CaCO_3 , д.о	Ступінь вигорання твердого палива, С, д.о	Випаровування води H_2O , д.о
1	20	21	1.0	0.782	1.0	0
2	21	23	1.0	0.832	1.0	0
3	22	26	1.0	0.881	1.0	0
4	24	29	1.0	0.916	1.0	0
5	26	34	1.0	0.944	1.0	0
6	29	40	1.0	0.983	1.0	0
7	34	49	1.0	0.992	1.0	0
8	41	59	1.0	0.999	1.0	0
9	49	73	1.0	1.0	1.0	0
10	61	90	1.0	1.0	1.0	0

З таблиць видно, що дана модель в цілому правильно відображає процес випалу вапняку в присутності оксидів заліза. Важливим результатом

використання моделі є те, що вона показує поведінку оксидів заліза в концентраті та залізних рудах.

Якщо залізо в концентраті є окиснене до Fe_2O_3 , то залізо в умовах випалу вапняку не окислюється, а вступає у взаємодію з вапном або іншими оксидами. У випадку, коли залізо в концентраті окиснене до Fe_3O_4 , то при випалі вапняку таке залізо швидко окислюється до Fe_2O_3 і далі активно взаємодіє з вапном.

Результати даної моделі можуть бути використані для визначення температурно-теплових режимів технологічного процесу виробництва комплексного флюсу. З таблиць видно, що дана модель в цілому правильно відображає процес випалу вапняку в присутності оксидів заліза. Важливим результатом використання моделі є те, що вона показує поведінку оксидів заліза в концентраті та залізних рудах.

Висновки до розділу 3:

1. Встановлено, що комплексний флюс високої якості може бути отримано шляхом поєднання в один двох важливих процесів таких, як випал вапняку та утворення феритів кальцію. Цей процес реалізується шляхом спікання на конвеєрній машині за агломераційною технологією комбінованих гранул, які включають кусочки вапняку крупністю 3-10 мм з накатаним на них шаром тонкоподрібненого залізовмісного матеріалу. Термодинамічний аналіз показав високу вірогідність взаємодії свіжоутвореного в процесі дисоціації вапняку вапна з оксидами рудного матеріалу з утворенням комплексного флюсу заданого складу і властивостей.

2. Показано, що ефективність взаємодії свіжовипаленого вапна та оксидів залізовмісних матеріалів в реакційному просторі визначається характеристиками рудних матеріалів, їх крупністю та способом накатування, крупністю вапняку та вологістю шихти, величиною температури і кількості теплоти, які забезпечуються ефективним спалюванням твердого палива.

Встановлено, що при спільному випалі вапняку та залізовмісного матеріалу при температурах 1100-1300°C спікання комплексного флюсу відбувається через процес плавлення евтектики на основі феритів кальцію. Мікроструктура зразків випалених гранул із концентрату та залізної руди підтверджують вищесказане

3. Визначено механізм температурно-теплової обробки комбінованих гранул. Розроблено математичну модель процесу обпалювання гранул на конвеєрній машині, яка забезпечує можливість проведення розрахункової оцінки ефективності протікання теплових та хімічних перетворень в реакційному просторі в процесі утворення комплексного флюсу.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ КОМПЛЕКСНОГО ФЛЮСУ
ЗАДАНОГО СКЛАДУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ЙОГО ВИКОРИТАННЯ В
ПРОЦЕСАХ ОКУСКУВАННЯ СИРОВИНИ

4.1 Механізм утворення комбінованих гранул

В основу механізму формування комбінованих гранул закладено теоретичні основи гранулоутворення при окомкуванні агломерату та формуванні окатишів. Відмінність полягає в тому, що при формуванні гранул є жорстке ядро крупністю >3 мм з одного матеріалу, на поверхню якого накочується тонкодисперсний залізовмісний матеріал. Після зволоження поверхні вапняку водою на його поверхні виникають капілярні сили, які забезпечують зчеплення частинок у вологому матеріалі. Для розрахунку товщини шару концентрату, що накочується, була використана відома методика, за якою приймалось те, що кусочки вапняку мають кулясту форму[95].

Було задано, що $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ - кількість (маса) комкуючої фракції з середнім діаметром зерен відповідно $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$; P_M - кількість (маса) комкуємого матеріалу; γ - уявна щільність великих шматочків. Об'єм будь-якої комкуючої фракції визначається за формулою:

$$V_i = \frac{P_i}{\gamma} \quad (4.1)$$

Так як було прийнято, що форма кусочків є кулястою, то поверхня і об'єм кожного складуть, відповідно:

$$s_i = \pi d_i^2; V_i = \frac{\pi d_i^3}{6} \quad (4.2)$$

Сумарна поверхня кожної фракції

$$S_i = \frac{V_i}{v_i} s_i = \frac{6}{\gamma} \cdot \frac{P_i}{d_i}, \quad (4.3)$$

Загальна поверхня комкуючої фракції

$$S_0 = \frac{6}{\gamma} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i}{d_i}, \quad (4.4)$$

Об'єм комкуємого матеріалу

$$V_M = \frac{P_M}{\gamma_{нас}}, \quad (4.5)$$

де $\gamma_{нас}$ - щільність комкуємого матеріалу в накатаному стані.

Приймаючи, що комкуємий матеріал розподіляється по поверхні великих шматочків різних фракцій шаром однакової товщини, отримаємо

$$\delta = \frac{V_M}{S_0} = \frac{\gamma}{6\gamma_{нас}} \cdot \frac{P_M}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i}{d_i}}, \quad (4.6)$$

Якщо позначити

$$\frac{P_M}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i}{d_i}} = a,$$

то

$$\delta = \frac{\gamma}{6\gamma_{нас}} a, \quad (4.7)$$

Діаметр гранул вапняку після накочування на нього залізорудного матеріалу виходить наступним:

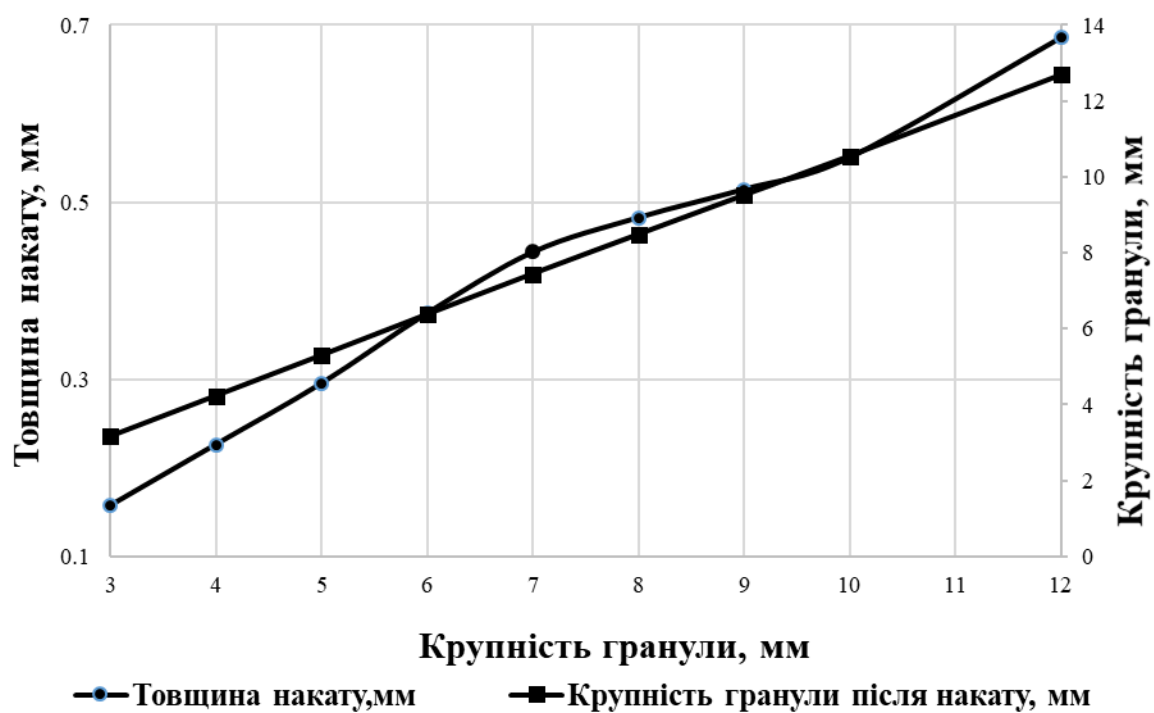
$$d'_i = d_i + 2\delta = d_i + \frac{\gamma}{\gamma_{нас}} \cdot \frac{a}{3}, \quad (4.8)$$

Остаточна величина еквівалентного діаметру комбінованих гранул визначиться з наступної формули:

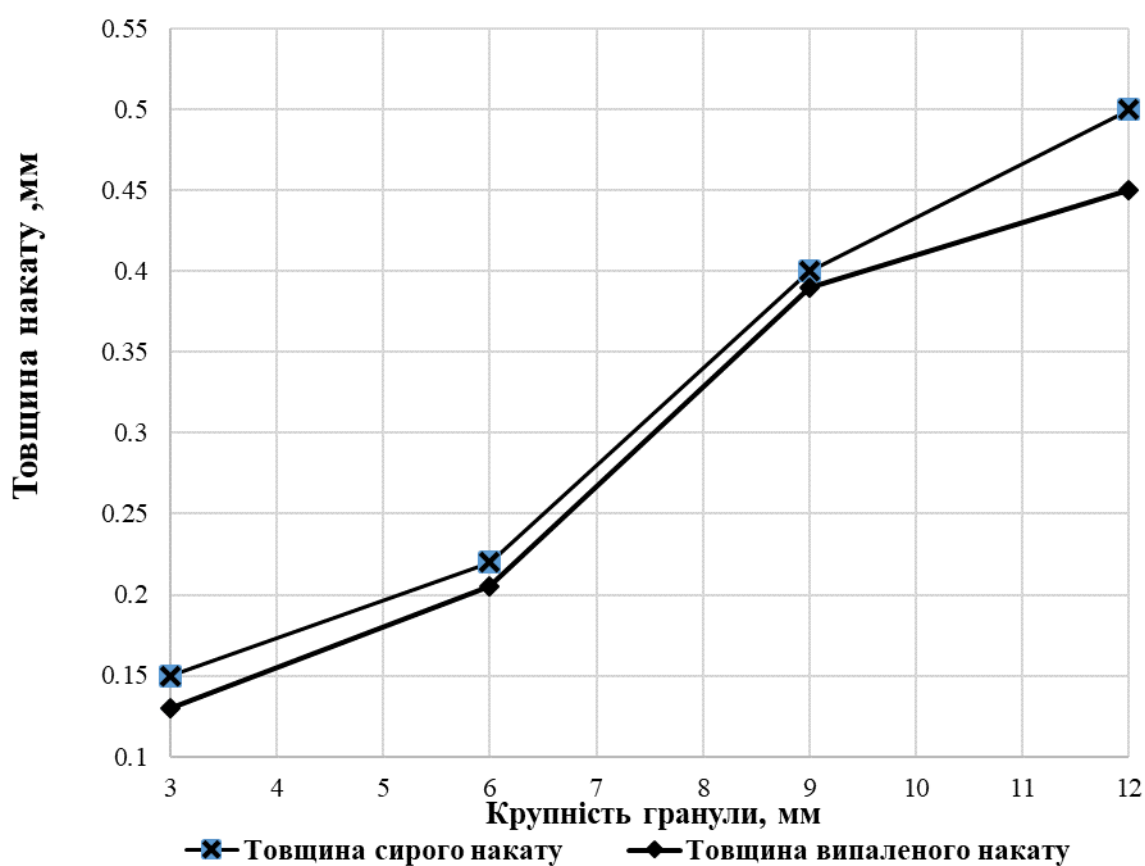
$$d_{екв} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i \left(1 + \frac{a}{d_i}\right)}{\left(d_i + \frac{\gamma}{\gamma_{нас}} \cdot \frac{a}{3}\right)}}. \quad (4.9)$$

Результати розрахунків приведені на рис.4.1.(а). Розрахунок показав, що при незмінній кількості накочуваного матеріалу на поверхню кусочків вапняку, товщина накатаного концентрату зі збільшенням діаметра гранули вапняку зменшується. При формуванні гранул з однаковою товщиною шару накату зі збільшенням діаметра кусочка вапняку діаметр гранул збільшується.

Для експериментального визначення товщини накатуємого шару відбирали кусочки вапняку різної крупності, мм: 3, 6, 9, 12. Їх вимірювали в чистому вигляді, потім із накоченим на їх поверхню концентратом та після випалу. Результати дослідження приведені на рис.4.1(б). Експериментальним шляхом відбору гранул до та після випалу було встановлено, що товщина накочуємого шару залізорудного матеріалу складає в межах 0,1 - 0,9 мм, доля накоченого матеріалу в гранулі складає 25-40% від загальної маси гранули (рис.4.2).



а)



б)

Рис.4.1 - Характеристика вологих та випалених гранул: а) теоретичні розрахунки; б) експериментальні дослідження

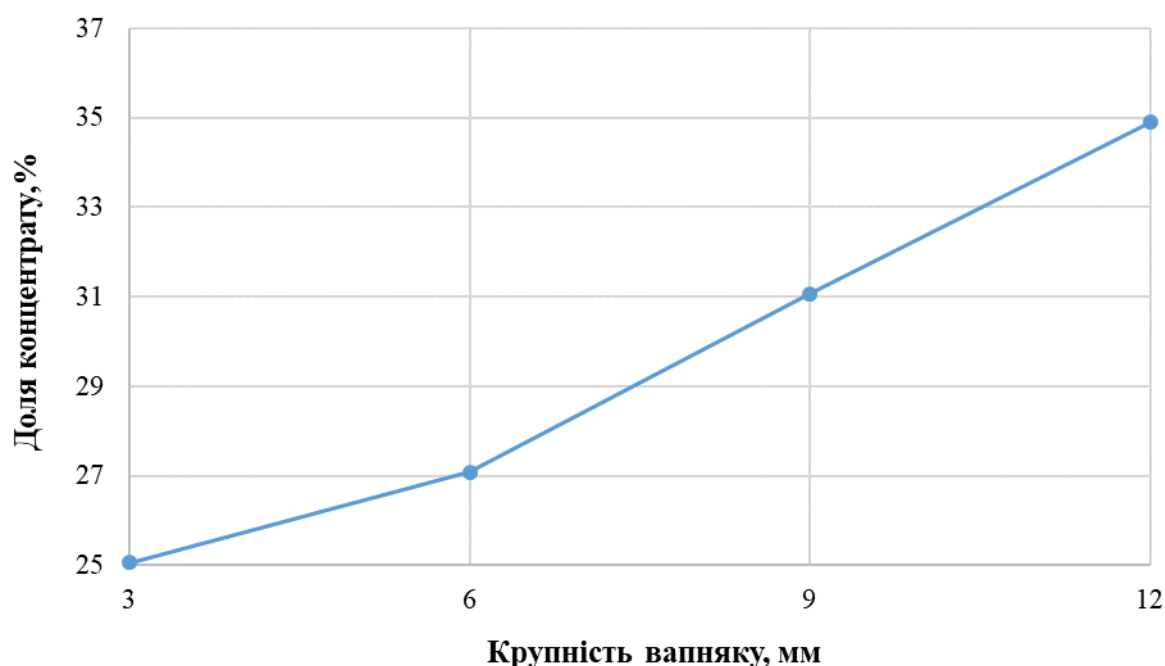


Рис.4.2 - Залежність долі накочуємого концентрату від діаметру гранули

4.2 Вибір оптимальної крупності шихтових матеріалів для розробки технології одержання комплексного флюсу

При розробці технології виробництва комплексного флюсу з гранул вапняку із накатаними шаром залізовмісного матеріалу велике значення має правильний вибір крупності вапняку та палива. Для отримання комплексного флюсу використовували вапняк крупністю від 0,1 до 12 мм. Однак відсутнє технологічне обґрунтування вибору крупності вапняку та її впливу на показники процесу отримання комплексного флюсу. Тому виникає необхідність дослідження впливу гранулометричного складу вапняку на технологічні показники процесу отримання комплексного флюсу. У зв'язку з цим було проведено дослідження особливостей спікання комплексного флюсу з гранул при використанні вапняку різної крупності [96].

Для оцінки впливу крупності вапняку та палива було прийнято показник питомої продуктивності установки по виробництву активного оксиду кальцію:

$$Q_{\text{акт}} = \frac{0,06 \cdot \Pi (\text{CaO}_{\text{акт}} + \text{CaO}_{\text{карб}})}{S \cdot \tau}, \text{ т/м}^2 \cdot \text{год}, \quad (4.10)$$

Π – вага спека, кг;

$\text{CaO}_{\text{акт}}$ - вміст активного оксиду CaO, %;

$\text{CaO}_{\text{карб}}$ – вміст оксиду кальцію у складі CaCO_3 , %;

S – площа спікання, м^2 ; $S = 0,075 \text{ м}^2$

τ – час спікання, хв.

В якості шихтових матеріалів використовували вапняк крупністю, мм: 3 - 12, 3 - 10, 3 - 8 мм; тонкоподрібнений вапняк крупністю менше ніж 0,1 мм для формування суміші, що йде в накат, а також паливо крупністю, мм 0 - 12, 0 - 5, 0 - 3. Дослідження проводили за схемою послідовного симплексного планування при числі змінних чинників рівному 5.

Змінювали наступні фактори:

	-x	x_0	+x
x_1 – витрата палива, %	8,0	9,0	10,0
x_2 – крупність палива, мм	0-4	0-8	0-12
x_3 – крупність вапняку, мм	3-8	3-10	3-12
x_4 – час запалювання шихти, хв	0,5	1,0	1,5
x_5 - вологість шихти, %	4,0	5,0	6,0

Мінімальна і максимальна кількість палива визначалося необхідною кількістю теплоти для протікання реакцій взаємодії між компонентами шихти.

Шихту для проведення експериментів готували наступним чином:

- вапняк визначеної крупності завантажували в барабан, який виконує функції змішування та окомкування, зволожували шматочки вапняку водою на 50 - 60% від необхідної вологості шихти;

- потім в барабан-окомковувач завантажували концентрат, який накачувався на вологу поверхню шматочків вапняку шаром товщиною 0,1 - 0,9 мм, сюди ж подавалася і решта води, а потім до отриманих гранул з вапняку з накатом додавали паливо певної крупності;

- суміш комбінованих гранул і частинок палива спікали в агломераційній чаші з площею спікання $0,075\text{м}^2$;

Результати проведених досліджень представлені в таблиці 4.1 та на рис.4.3.

Таблиця 4.1

Технологічні показники спікання комплексного флюсу

№ досліду	Фактори, що змінюються					СаО _{акт} , т/м ² ·год	Кількість твердого залишка, +3мм, %	Вміст. С _{зал.} , %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅			
1	8,0	0-5	3-8	0,8	4,0	1,33	18,7	1,27
2	9,0	0-12	3-8	1,5	5,0	1,35	22,6	1,11
3	10,0	0-3	3-8	1,1	6,0	1,34	19,0	1,94
4	8,0	0-12	3-10	0,8	4,0	1,55	25,5	1,49
5	9,0	0-3	3-10	2,0	6,0	1,64	17,0	1,22
6	10,0	0-5	3-10	1,5	5,0	1,68	13,2	1,14
7	10,0	0-3	3-12	1,5	5,0	1,30	22,2	1,93
8	9,0	0-5	3-12	1,5	5,0	1,28	14,7	1,03
9	10,0	0-12	3-12	0,5	6,0	1,19	25,6	2,54
10	8,0	0-12	3-12	1,5	4,0	0,56	22,7	2,08

З таблиці 4.1 видно, що ефективність отримання комплексного флюсу з гранул з накатаними залізорудним матеріалом значною мірою визначається поєднанням досліджуваних технологічних параметрів.

Так, збільшення крупності вапняку з 3 - 8 до 3 - 12 мм неоднозначно впливає на продуктивність установки: збільшення крупністю до 10 мм сприяє зростанню продуктивності, в той час як подальше збільшення крупності вапняку до 12 мм її зменшує. Такий характер зміни продуктивності пояснюється впливом газопроникності суміші гранул і частинок палива, а також нестабільним тепловим станом процесу дисоціації вапняку гранул.

Цьому сприяє і зміна витрати палива з 8 до 10%. При крупності вапняку 3-8 мм збільшення витрати палива з 8 до 10% практично не впливає на продуктивність установки, попри зміну крупності палива від 0 - 3 до 0 - 12 мм і збільшення вологості шихти з 4 до 6%. Наведений характер досліджуваних взаємозв'язків пояснюється невисокою газопроникністю суміші гранул крупністю 3-8 мм з паливом крупністю від 0 до 12 мм, що призвело до нестабільного горіння палива.

Збільшення крупності вапняку до 3 - 10 мм призвело до підвищення газопроникності суміші гранул з накатом і палива, що сприяло зростанню впливу на процес спікання комплексного флюсу витрати палива. З його зростанням істотно збільшується продуктивність установки при тих же коливаннях крупності палива і вологості шихти.

При крупності вапняку 3 - 12 мм вплив витрати палива, його крупності та вологості шихти на продуктивність установки істотно слабшає. Основною причиною такого впливу є недостатня кількість теплоти на дисоціацію вапняку і фізико-хімічні перетворення гранул в комплексний флюс.

Як видно з рис.4.3, найкращі показники процесів отримання комплексного флюсу були досягнуті в дослідах 4- 6 при використанні вапняку розміром 3 - 10 мм Максимальна продуктивність ($1,68 \text{ т/м}^2 \cdot \text{годину}$) була досягнута в 5-му досвіді при витраті палива 10,0%, його крупності при 0-5 мм часу запалювання шихти 1,5 хв і вологості шихти 5,0% Ці фактори є

основою для розробки технології отримання комплексного флюсу. Найнижчі показники були отримані в 7 - 10 варіантах спікання при використанні вапняку розміром 3 - 12мм. Це пояснюється нераціональним тепловим балансом отримання флюсу, що не забезпечує рівномірний ступінь випалу вапняку в обсязі гранул.

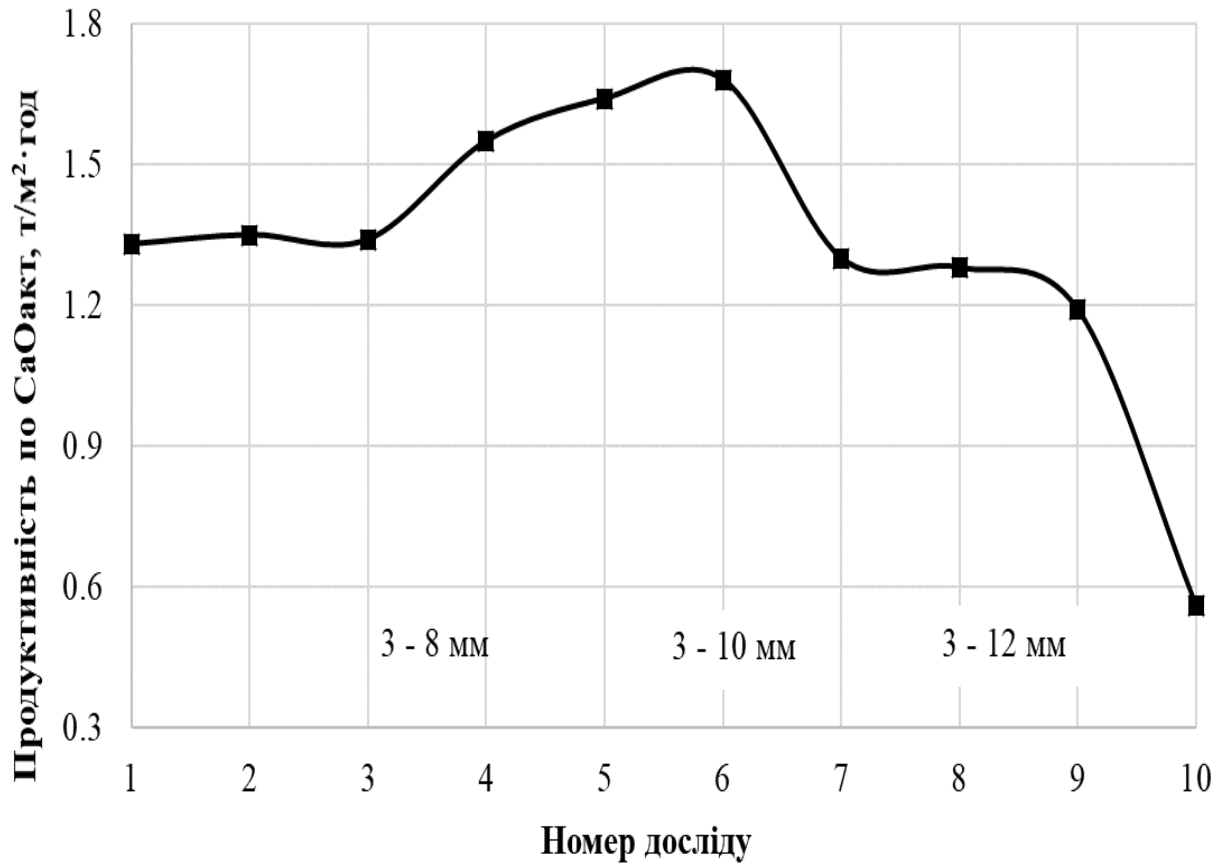


Рис.4.3 – Залежність питомої продуктивності установки від крупності вапняку

Комплексний флюс, отриманий за даною технологією, являє собою окремі гранули або спеки агломератовидної структури розміром 10 - 15 мм, що утворюються в процесі рідкофазного спікання гранул, які мають невисоку міцність та після попереднього подрібнення можуть застосовуватися в процесах окускування сировини.

4.3 Параметри спікання комплексного флюсу та тепловий баланс отримання комплексного флюсу

4.3.1 Вибір раціональних параметрів спікання комплексного флюсу

Визначення раціональних параметрів спікання комплексного флюсу проводили з використанням рівняння множинної регресії взаємозв'язку параметрів процесу з продуктивністю установки, побудоване на основі результатів проведених спікань [97,98]. Шихта для спікань, згідно з матрицею планування експерименту, включала вологі гранули, отримані шляхом накочування на шматочки вапняку розміром 3 - 10 мм тонкодисперсного концентрату і вапновміщуючих матеріалів (суміш із концентратом), а також паливо крупністю 0 - 5 мм. Підготовлену шихту спікали в агломераційній чаші із площею спікання 0,075 м².

В якості критерію раціональності параметрів процесу спікання комплексного флюсу був прийнятий показник питомої продуктивності установки, який визначається за формулою 4.10.

Дослідження з визначення раціональних параметрів процесу отримання комплексного флюсу проводили з використанням методу центрально-композиційного ротабельного планування другого порядку [99]. В якості змінних вибрано:

x_1 – вміст концентрату в суміші із тонкоподрібненим вапняком, що накочується на вапняк розміром 3 - 10 мм, %;

x_2 - кількість накочуємої суміші в % від маси вапняку розміром 3 - 10 мм;

x_3 – вміст палива в шихті, %;

x_4 – вологість шихти, %;

x_5 – висота шару шихти, мм.

Матриця центрально-композиційного ротабельного планування другого порядку для п'ятифакторного експерименту наведена в таблиці 4.2.

На основі результатів проведених спікань було отримано рівняння множинної регресії в критеріальній формі, що описує залежність питомої продуктивності установки y (функція відгуку) від досліджуваних факторів:

$$y = 0,53 + 0,05 x_1 - 0,03 x_2 + 0,06 x_3 - 0,03 x_2^2 - 0,03 x_3^2 - 0,07 x_4^2 - 0,03 x_1 \cdot x_3 - 0,03 x_2 \cdot x_3 + 0,02 x_2 \cdot x_4 \quad (4.11)$$

$$R^2 = 0,76$$

Для пошуку екстремального значення функції відгуку використовували метод послідовної оптимізації факторів варіювання, для чого спочатку рівняння регресії з кодованого виду перетворювали в натуральний.

Таблиця 4.2

Матриця центрально-композиційного ротабельного планування

Фактор	-2x	-x	x_0	+x	+2x
x_1	0,0	25,0	50,0	75,0	100,0
x_2	5,0	15,0	25,0	35,0	45,0
x_3	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
x_4	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
x_5	200,0	300,0	400,0	500,0	600,0

$$y = -4,6025 + 0,011K + 0,026C - 0,0003C^2 + 0,675T - 0,03T^2 + 0,65B - 0,07B^2 - 0,0012K \cdot T - 0,003C \cdot T + 0,002C \cdot B, \quad (4.12)$$

де: K – кількість концентрату в суміші, %;

C - кількість суміші в шихті, %;

T – витрата палива, %;

B – вологість шихти, %.

Потім рівняння (4.12) було перетворено в чотири рівняння чистої регресії (4.13 – 4.16), які дозволяють оцінити вплив кожного з досліджуваних параметрів на питому продуктивність установки.

$$y_K = 0,49 + 0,0014K; \quad (4.13)$$

$$y_c = 0,4475 + 0,012C - 0,0005C^2 \quad (4.14)$$

$$y_T = -1,80 + 0,54T - 0,03T^2; \quad (4.15)$$

$$y_B = -1,19 + 0,07B - 0,07B^2. \quad (4.16)$$

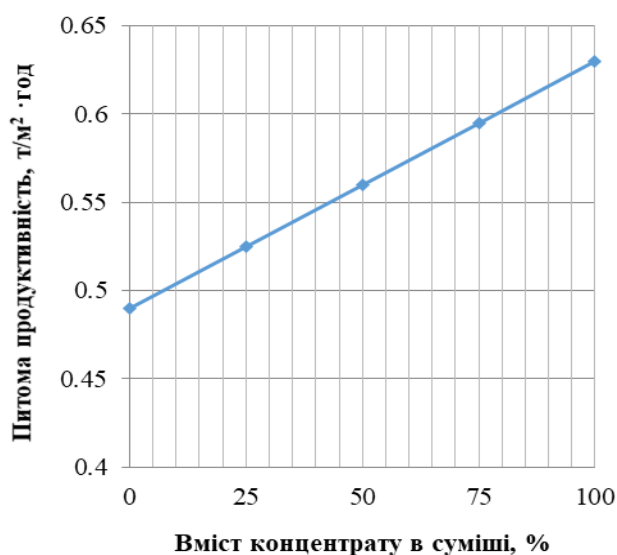
Після цього було проведено дослідження функцій y_k , y_c , y_T , та y_B на екстремум. В роботі прийнято, що значення аргументу, при яких функція відгуку набуває екстремального значення, відповідають раціональним параметрів процесу спікання комплексного флюсу. Результати досліджень наведені в таблиці 4.3 та на рис. 4.4.

Таблиця 4.3

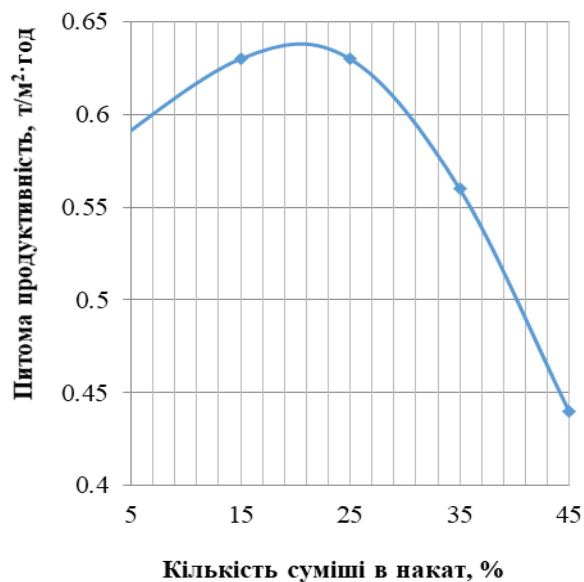
Розрахункові значення параметрів оптимізації функції відгуку.

Фактори варіювання				Функція відгуку
$x_1, \%$	$x_2, \%$	$x_3, \%$	$x_4, \%$	Питома продуктивність, $t/m^2 \cdot год$
0,0	25,0	8,0	5,0	0,55
25,0	25,0	8,0	5,0	0,57
50,0	25,0	8,0	5,0	0,59
75,0	25,0	8,0	5,0	0,60
100,0	25,0	8,0	5,0	0,63
100,0	5,0	8,0	5,0	0,57
100,0	15,0	8,0	5,0	0,60
100,0	25,0	8,0	5,0	0,63
100,0	35,0	8,0	5,0	0,62
100,0	45,0	8,0	5,0	0,54
100,0	15,0	6,0	5,0	0,51
100,0	15,0	7,0	5,0	0,57
100,0	15,0	8,0	5,0	0,63
100,0	15,0	9,0	5,0	0,63
100,0	15,0	10,0	5,0	0,50
100,0	15,0	8,0	3,0	0,45
100,0	15,0	8,0	4,0	0,54
100,0	15,0	8,0	5,0	0,63
100,0	15,0	8,0	6,0	0,54
100,0	15,0	8,0	7,0	0,45

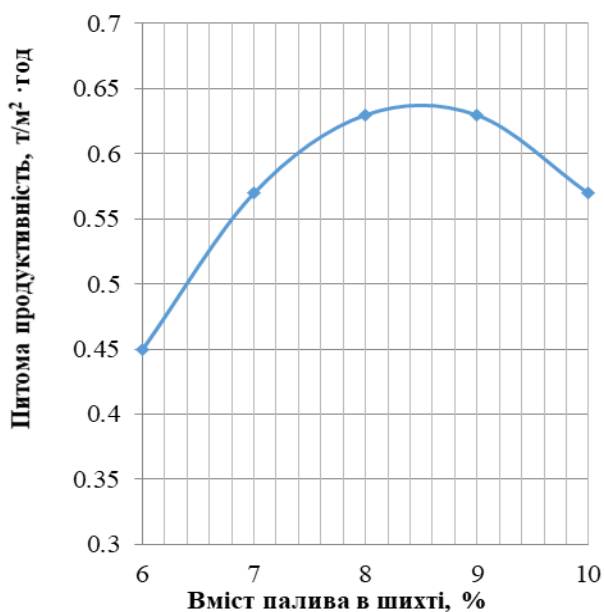
На рис.4.4(а) представлена залежність питомої продуктивності від вмісту концентрату в накаті. З графіку видно, що вказана залежність має лінійний характер і максимальна продуктивність установки $0,63 \text{ т/м}^2\cdot\text{годину}$ досягається при накаті на шматочки вапняку лише чистого концентрату.



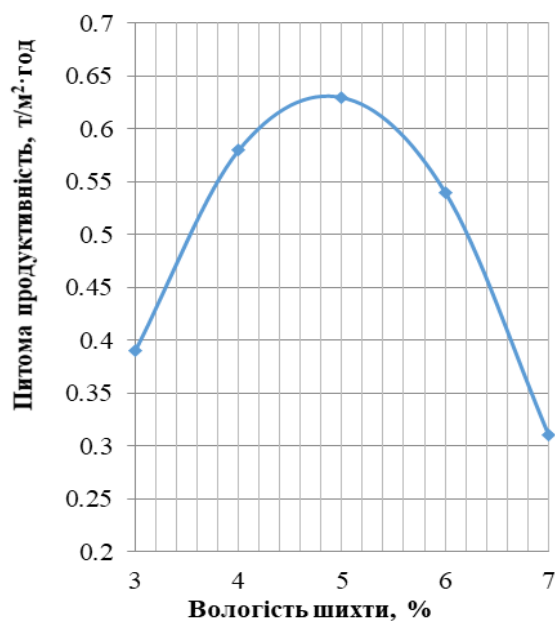
а)



б)



в)



г)

Рис.4.4 – Залежність питомої продуктивності установки від різних факторів.

На рис.4.4 б наведена залежність питомої продуктивності установки від кількості накоченої суміші. При вмісті в шихті 8-9% палива і 5% вологи максимальна питома продуктивність установки відповідає вмісту в шихті 15-25,0% суміші (від маси вапняку фракції 3-10 мм). При даній кількості суміші створюються найкращі умови для її накочування на поверхню шматків вапняку.

На рис.4.4 в представлена залежність питомої продуктивності від кількості палива в шихті. При використанні 8-9% палива в шихті мала місце максимальна продуктивність. Така витрата палива забезпечує необхідну кількість теплоти для протікання реакцій феритоутворення і випалу вапняку.

На рис.4.4 г наведена залежність питомої продуктивності від вологості шихти. Найкращі результати були отримані при вологості шихти 5%. При такій вологості на поверхні вапняку утворюється корочка з накатаного концентрату заданих розмірів і міцності.

Аналізуючи результати дослідження та рівняння множинної регресії видно, що висота шару шихти не впливає на досліджуваний параметр. Це говорить про те, що шихта для отримання комплексного флюсу має високу газопроникність, що нівелює вплив висоти спікаємого шару на питому продуктивність установки.

Таким чином, отримане рівняння множинної регресії дозволило встановити раціональні параметри процесу спікання комплексного флюсу:

- вміст концентрату в суміші – 100%;
- вміст суміші в шихті – 15 - 25%;
- вміст палива в шихті – 8 - 9%;
- вологість шихти – 5%.

Крім того, експерименти дозволили встановити, що для отримання 1 т комплексного флюсу необхідно витратити 1100 - 1200м³ повітря при розрідженні в колекторі 400 - 450 мм вод.ст. Основність одержаного продукту становить 10,5 од. Комплексний флюс, отриманий за даної технології, містить 23,0% заліза, 16,5% оксиду заліза(II) і до 42% СаО

активного. Зовнішній вид комплексного флюсу отриманого за даними технологічними параметрами приведений на рис.4.5.

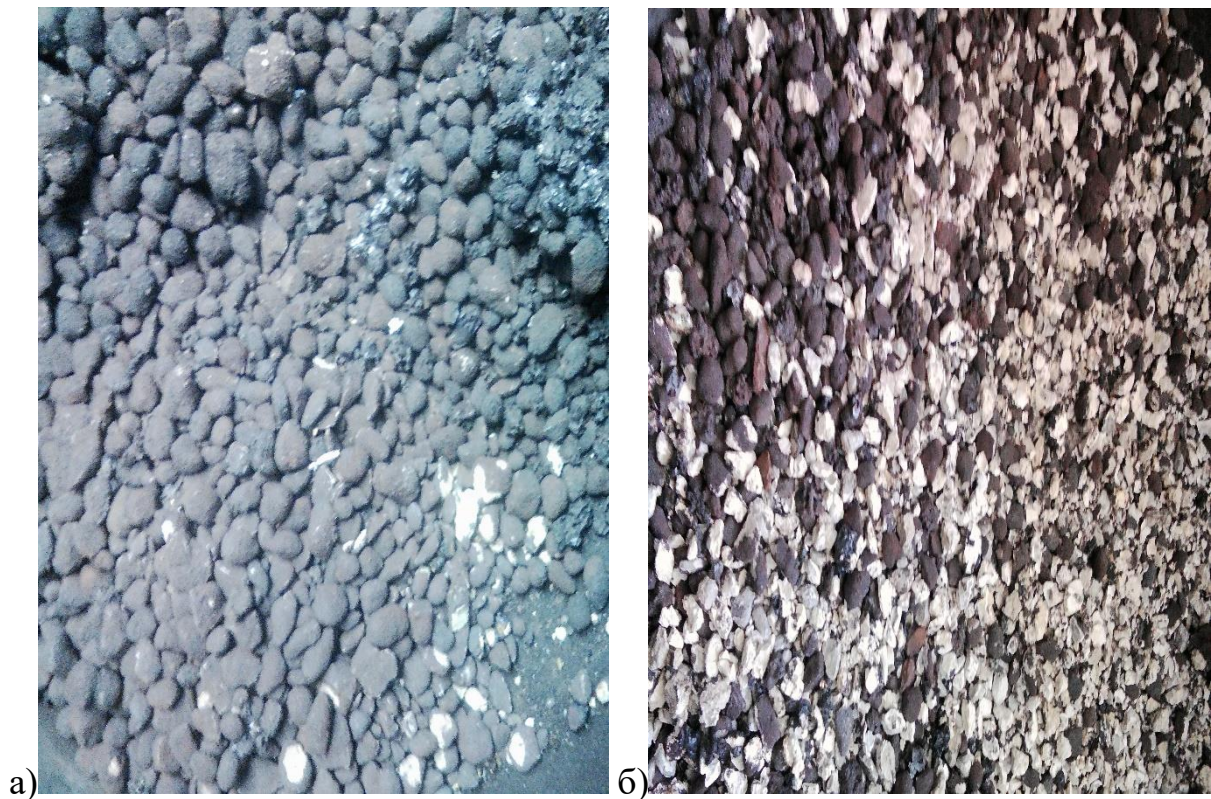


Рис.4.5 –Зовнішній вигляд комплексного флюсу: а) – після спікання ;б) після витримки 1 місяць на повітрі. (білі ділянки – вапно)

4.3.2 Тепловий баланс процесу отримання комплексного флюсу

Для розрахунку теплового балансу процесу отримання вапна була прийнята стандартна методика розрахунку теплового балансу отримання вапна [100]. Ця ж методика застосовувалась також і для розрахунку теплового балансу отримання комплексного флюсу. Як було встановлено у другому розділі дисертаційної роботи, добавка залізовмісного матеріалу до вапняку знижує затрати теплоти на процес розкладання вапняку. Як було встановлено дослідниками раніше, для одержання 100 кг вапна необхідно витрати приблизно 8,1 кг палива (рис.4.6 а). Як показали розрахунки,

результати яких приведені на рис.4.6 б, отримання комплексного флюсу потребує менше затрат палива на процес спікання, а саме 7,8 кг/100кг.

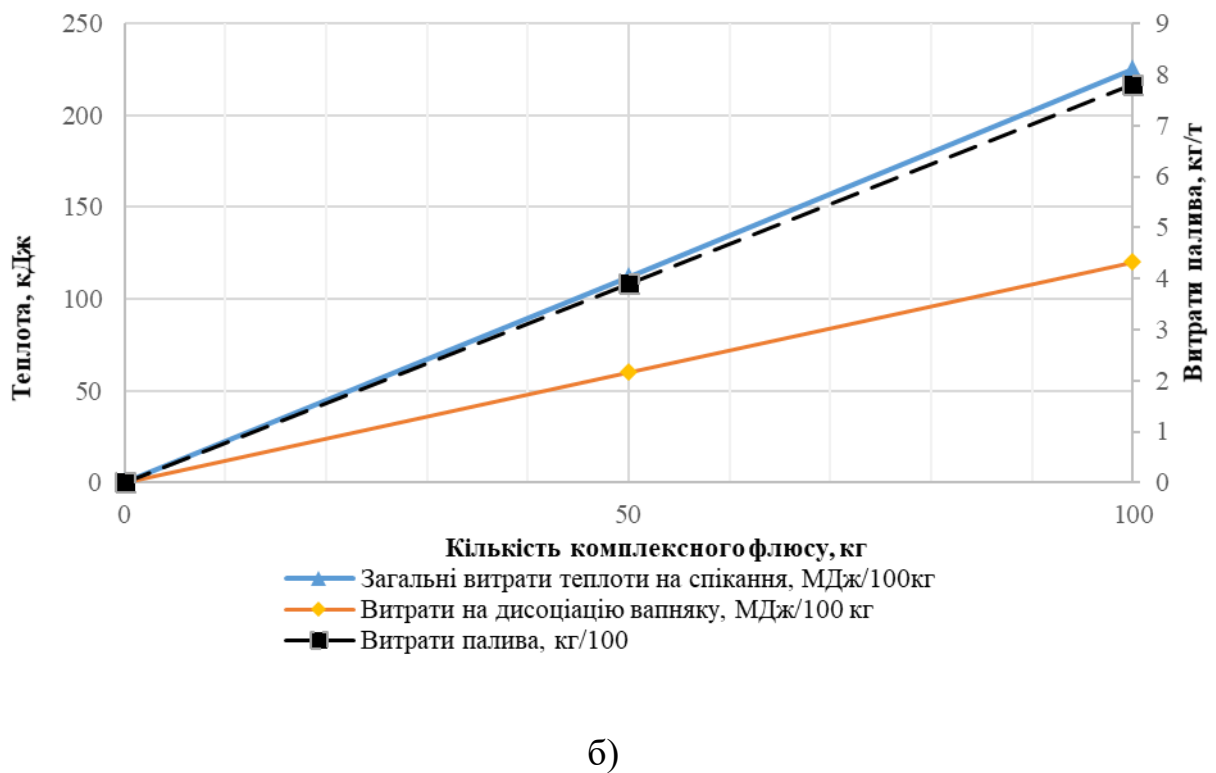
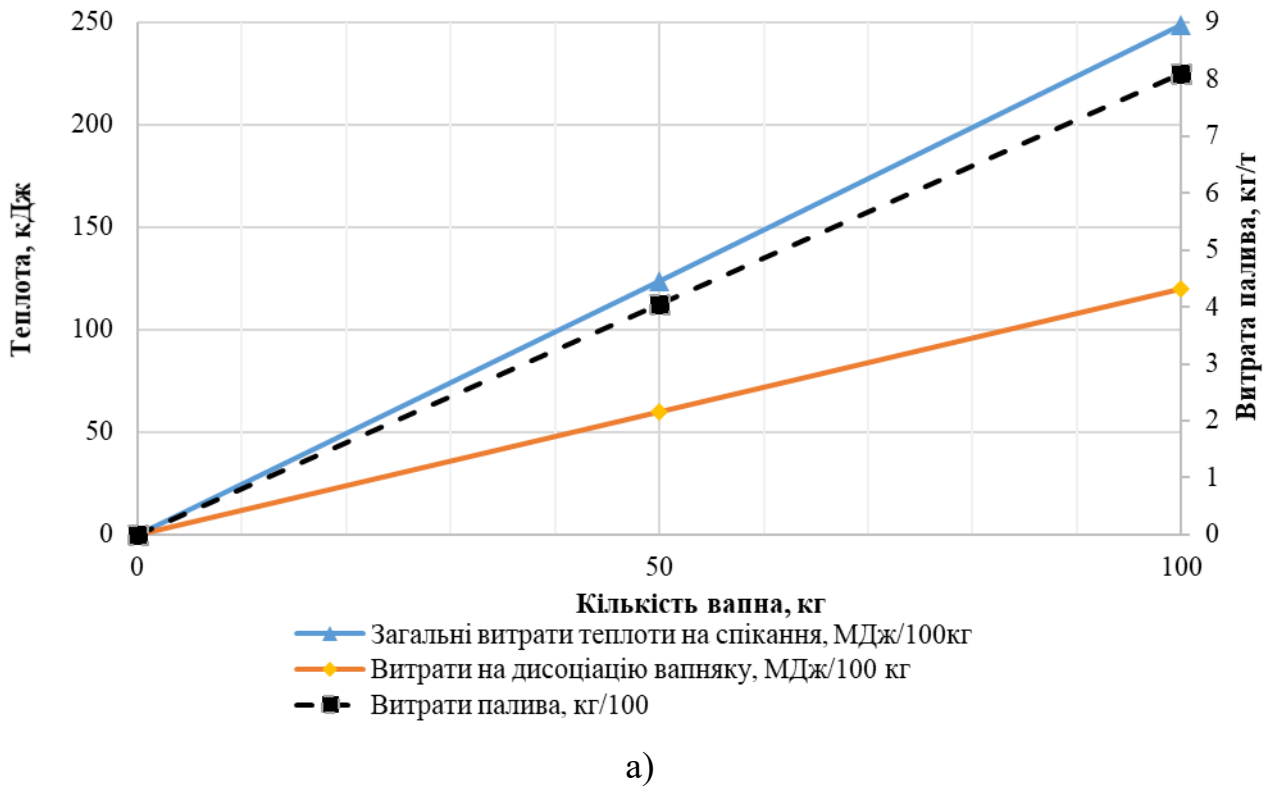


Рис.4.6 - Тепловий баланс процесів одержання вапна (а) та комплексного флюсу (б)

Тому отримання комплексного флюсу є більш економним, чим процес випалу вапна. Загальна витрата теплоти для отримання 100 кг вапна складає 100, 249 кДж, в той же час, як витрата теплоти для отримання комплексного флюсу 100,225 кДж, що на 2,4% менше ніж для отримання вапна.

4.4 Вплив комплексного флюсу на техніко-економічні показники спікання агломерату

Як було зазначено в розділі 1 даної дисертаційної роботи, традиційні флюси, які використовуються в процесах підготовки металургійної сировини, мають суттєві недоліки. Ці недоліки можливо усунути внаслідок використання комплексного флюсу, отриманого за запропонованою технологією [101, 102].

Для проведення досліджень по визначенню ефективності заміни традиційних флюсів комплексним флюсом були використані такі шихтові матеріали: залізна руда, залізорудний концентрат, коксовий дріб'язок, вапняк звичайний, вапно, зворот і комплексний флюс. Хімічний склад шихтових компонентів приведений в таблиці 4.4.

Шихта для кожного спікання розраховувалася на отримання агломерату основністю 1.1 од.. Склад шихти для різних варіантів спікання приведено у таблиці 4.5.

Отриманий комплексний флюс за технологією, що була описана вище, подрібнювався: одна частина до крупності 0 – 3 мм, друга частина - до крупності 0 – 10 мм. Інші види флюсів мали крупність 0 – 3 мм. Підготовка шихти до спікання включала: зважування, змішування, зволоження та огрудкування.

Всього було проведено 7 спікань. Спікання проводили в наступній послідовності. Виставляли розрідження під колосниковою решіткою на рівні 700 - 800 мм. вод. ст. Маса шихти для одного спікання становила 2 кг.

Таблиця 4.4.

Хімічний склад шихтових матеріалів

<i>Матеріали</i>	<i>Вміст, %</i>								
	<i>Fe_{заг.}</i>	<i>FeO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>ВПП</i>	<i>Інші оксиди</i>
<i>Залізорудний концентрат</i>	63,33	28,95	58,31	9,85	0,65	0,74	0,34	0,65	0,51
<i>Залізна Руда</i>	57,75	1,76	80,54	11,54	1,60	1,65	0,62	1,82	0,47
<i>Вапняк звичайний</i>	0,28	-	0,40	1,34	0,56	53,22	0,92	43,56	-
<i>Комплексний флюс</i>	23,0	7,5	15,5	1,67	0,92	20	-	-	-
<i>Зола коксу*</i>	12,66	-	18,09	49,42	26,6	4,48	1,40	-	-

* Технічний склад коксу: зола – 12,4 %; сірка – 1,07 %; летючі речовини – 1,5 %; волога – 2,2 %.

Таблиця 4.5

Варіанти спікання

<i>Матеріали</i>	<i>Варіанти</i>						
	1	2	3	4	5	6	7
	<i>%</i>						
<i>Руда</i>	29,75	29,75	29,75	29,75	29,5	29,75	29,75
<i>Коксик</i>	7	7	7	7	7	7	7
<i>Зворот</i>	25	25	25	25	25	25	25
<i>Концентрат</i>	24,5	24,5	24,5	24,5	24,5	24,5	24,5
<i>Вапняк</i>	13,75	13,5	9,75	-	-	-	-
<i>Вапно</i>	-	-	4	-	-	4	-
<i>КФ (0-10мм)</i>	-	-	-	-	-	10	18
<i>КФ (0-3 мм)</i>	-	-	-	18	18	-	-

*КФ – комплексний флюс.

Далі протягом 1 хвилини проводили запалювання шихти продуктами спалювання суміші газу і повітря з температурою 1200°C. Під час спікання вели контроль температури відхідних газів, розрідження під колосниковою решіткою та швидкості фільтрації. Величину показників фіксували кожної хвилини. Спікання завершували тоді, коли температура відхідних газів досягала максимуму, а потім починала знижуватися. При цьому визначали такі показники: кількість завантаженої шихти, час спікання, вертикальну швидкість спікання, вихід готового агломерату, масу агломерату, показники міцності та питому продуктивність агломераційної установки, швидкість фільтрації.

Результати досліджень наведені в таблиці 4.6 та на рисунках 4.7 – 4.11.

На рис.4.7 – 4.8 приведені характеристики процесу спікання агломерату з різними видами флюсів.

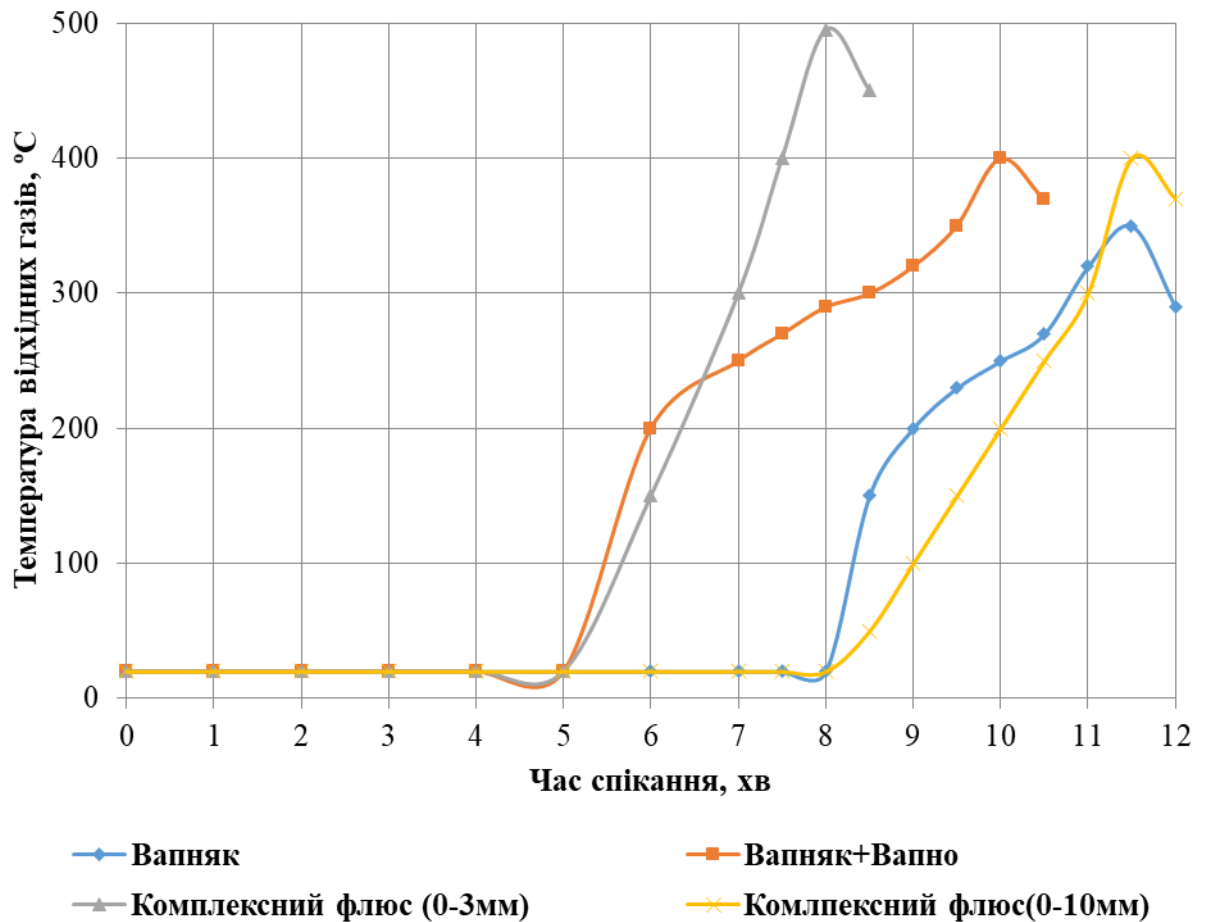


Рис.4.7 - Зміна температури відхідних газів на протязі спікання агломерату

З рис.4.7 видно, що при використанні комплексного флюсу суттєво міняється характер спікання агломерату. Так, при добавці в шихту комплексного флюсу крупністю 0 - 3 мм суттєво підвищуються температури відхідних газів. Розрідження починає зменшуватись вже на 7 - й хвилині спікання (рис.4.8), що свідчить про суттєве покращення газопроникності шихти. Така поведінка вищезазначених показників свідчить про покращення умов твердо- та рідкофазного спікання.

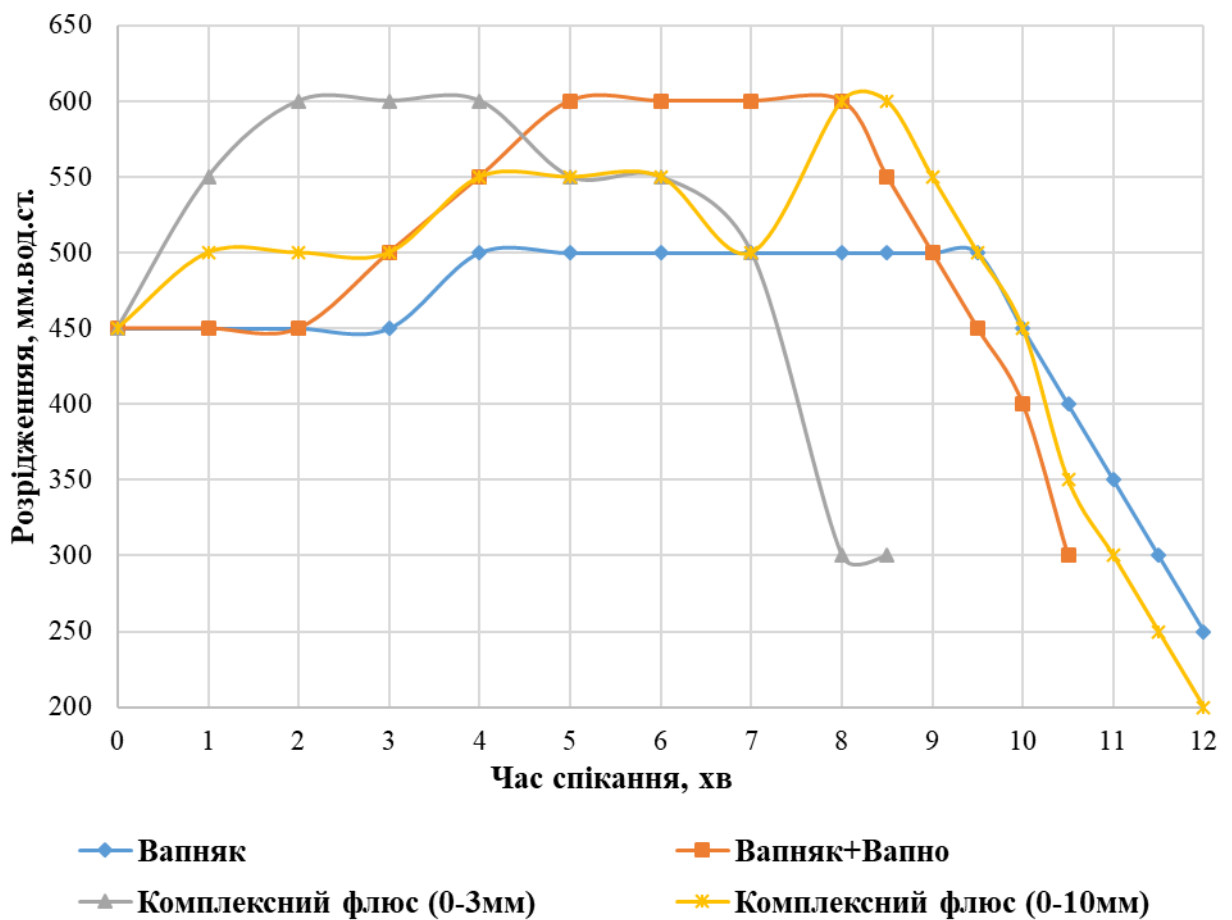


Рис.4.8 – Динаміка зміни розрідження на протязі спікання агломерату

При спіканні шихти з вапняком має місце найбільша тривалість процесу, що визначається значними витратами енергії та часу на розкладання вапняку. Додавання в шихту випаленого вапна суттєво покращує умови спікання, про що свідчить зменшення тривалості спікання з 11,5 хв. до 10 хв.

Заміна вапняку та вапна на комплексний флюс призвела до зменшення тривалості спікання із 11,5хв до 8,5 хв та значно підвищила ефективність процесу спікання агломерату, але тільки при його крупності 0 - 3 мм. Використання комплексного флюсу крупністю 0 - 10 мм впливає на параметри аглопроцесу в меншій мірі, навіть незважаючи на добавку в 6-му варіанті до нього вапна. Основною причиною є те, що цей флюс утворює в шихті гранули діаметром до 15 - 20 мм, які негативно себе проявляють в процесі спікання. Це вказує на те, що для інтенсифікації процесу спікання агломерату крупність комплексного флюсу повинна бути 0 - 3 мм.

Необхідно підкреслити, що найбільша вертикальна швидкість спікання спостерігалася в 4-му та 5-му варіантах спікань (із КФ крупністю 0-3 мм), вона становила 35,6 мм/хв та 34,0 мм/хв, відповідно. Менша швидкість спікання мала місце в 3-му та 7-му варіантах спікання. Вона становила величину, відповідно, 27,5 та 27,8 мм/хв. На рис. 4.9 приведений графік залежності виходу годного агломерату для кожного варіанту спікання. Кращий вихід годного мають варіанти спікання шихти з комплексним флюсом (4 - 6). Найгірші показники виходу годного мають 1-ий та 2-ий варіанти спікань із використанням вапняку.

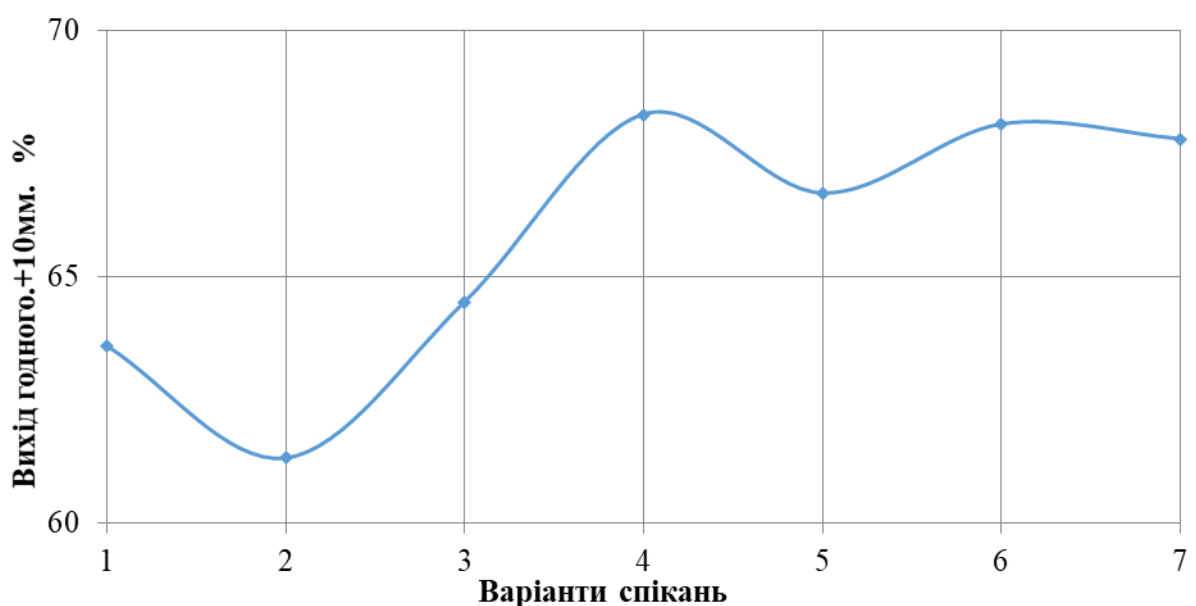


Рис. 4.9 - Залежність виходу годного агломерату від варіанту спікання

Таблиця 4.6

Показники спікання агломерату

Показники		Номер спікання							
		1	2	3	4	5	6	7	
Додано води, %		7,5	8	8	7,5	8	8,5	8	
Висота шару шихти, мм		300	300	300	300	300	300	300	
Кількість завантаженої шихти, кг		2350	2360	2370	2350	2360	2370	2360	
Маса постелі, кг		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Тривалість спікання, хв.		10	12,5	10,6	8,5	9,2	11,2	12	
Швидкість спікання, мм/хв.		28,5	28,5	27,5	35,6	34,0	28,5	27,8	
Маса отриманого агломерату, г		1920	1955	1990	1960	1994	1996	1998	
Вихід годного, +10мм		г	1250	1170	1285	1320	1330	1360	1355
		%	63,6	61,33	64,5	68,3	66,7	68,1	67,8
Вихід після випробування, мм	+5	г	910	890	925	930	930	920	935
		%	91	89	92,5	93	93	92	93,5
	0,5-5	г	80	100	60	65	65	75	60
		%	8	10	6	6,5	6,5	7,5	6
	-0,5	г	10	10	15	5	5	5	5
		%	1	1	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Питома продуктивність, т/м ² ·год		1,51	1,53	1,81	1,98	1,85	1,77	1,2	

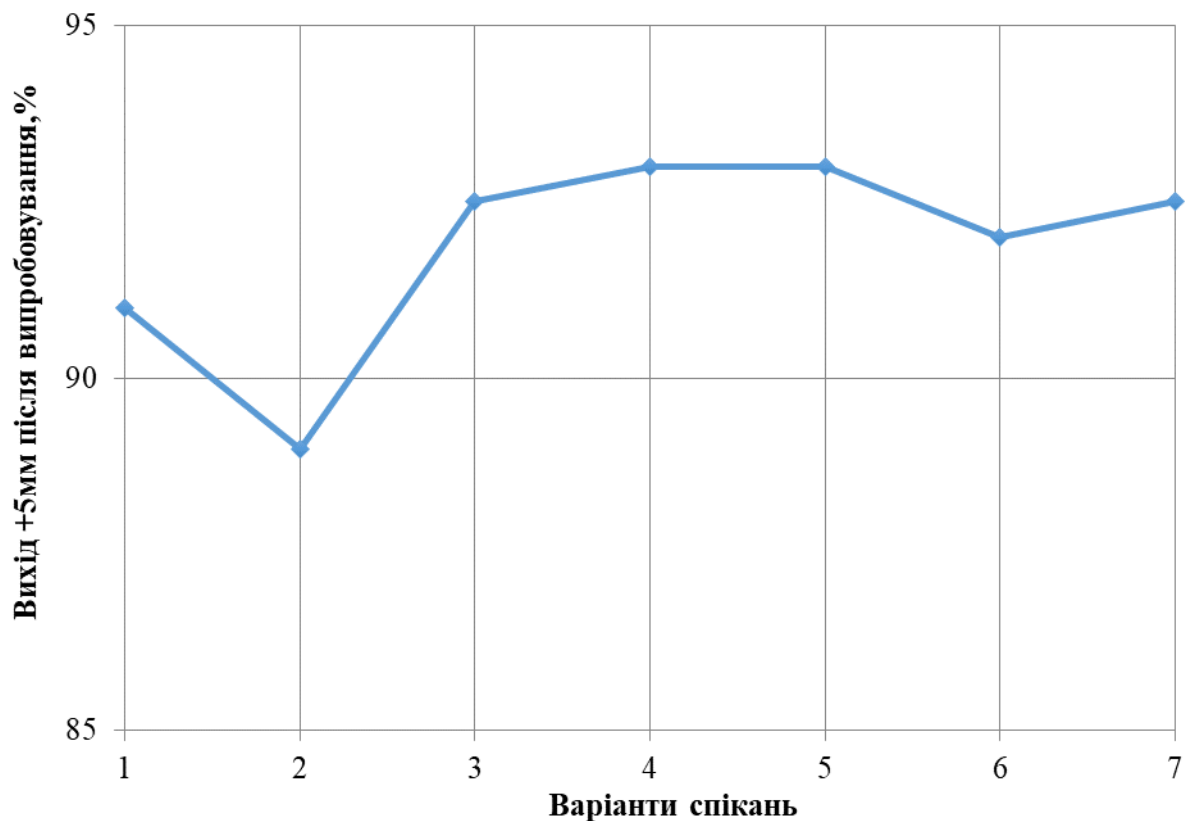


Рис.4.10 - Залежність індексу на удар від варіанту спікання

На рис. 4.10 приведена залежність індексу на удар від варіанту спікання. Видно, що найкращі результати мають варіанти спікання з комплексним флюсом (92-93%), що пояснюється його позитивним впливом на процеси твердо-рідкофазного спікання агломерату.

Додавання в шихту для спікання агломерату комплексного флюсу позитивно впливає на питому продуктивність установки. Як видно з рис.4.11 максимальна продуктивність - $1,98 \text{ т}\backslash\text{м}^2 \text{ год}$ була досягнута при використанні комплексного флюсу крупністю 0-3 мм. Мінімальна – $1,51 \text{ т}\backslash\text{м}^2 \text{ год}$ при використанні звичайного вапняку (мінімальна величина продуктивності в 7-му варіанті спікання пояснюється порушеннями в роботі ексгаустера). Збільшення питомої продуктивності агломераційної установки та підвищення міцності агломерату відбувається шляхом додавання феритів кальцію.

Є.Ф.Вегманом [19] ,було встановлено, що при низькій витраті палива на процес розплавляється лише незначна кількість шихти. Продукти

взаємодії в твердій фазі переходять потім в структуру готового агломерату. В цьому випадку, не зважаючи на невисоку основність, отримується агломерат, який містить ферити кальцію. При заміні вапняку або вапна на комплексний флюс у складі агломераційної шихти знижується витрата твердого палива на 1,5 - 2,0%.

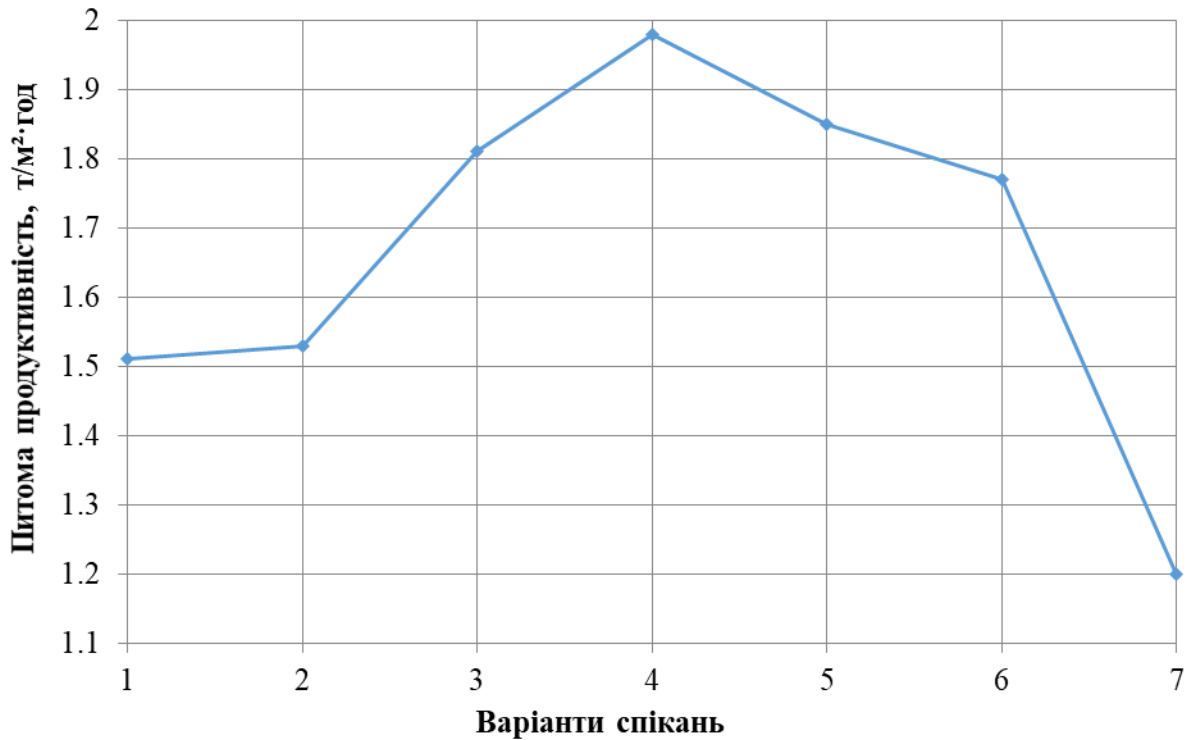


Рис.4.11 - Залежність питомої продуктивності аглоустановки від варіанту спікання

Таким чином, результати досліджень показали, що при заміні традиційних видів флюсів комплексним крупністю 0 - 3 мм суттєво підвищуються показники агломераційного процесу. Так, при заміні чистого вапняку комплексним флюсом вихід годного збільшився на 8,37%, індекс на удар збільшився на 2,96%, а питома продуктивність - на 16,02%. При заміні суміші вапняку та вапна комплексним флюсом вихід годного збільшився на 4,97%, індекс на удар на 0,17%, а питома продуктивність зростає на 3,31%.

Враховуючи результати досліджень були проведені розрахунки теплового балансу процесу спікання агломерату та витрати палива при

частковій заміні вапняку вапном (рис.4.12) і частковій та повній заміні вапняку комплексним флюсом (рис.4.13) крупністю 0 - 3мм. З приведених графіків видно, що при частковій заміні вапняку вапном теплові витрати на процес спікання зменшуються незначною мірою за рахунок зниження затрат теплоти на процес дисоціації вапняку. При повній заміні вапняку комплексним флюсом загальні теплові затрати на процес спікання агломерату знижуються значною мірою, приблизно на 30,35%, в той час як при введенні до складу шихти 4% вапна всього на 17,26%.

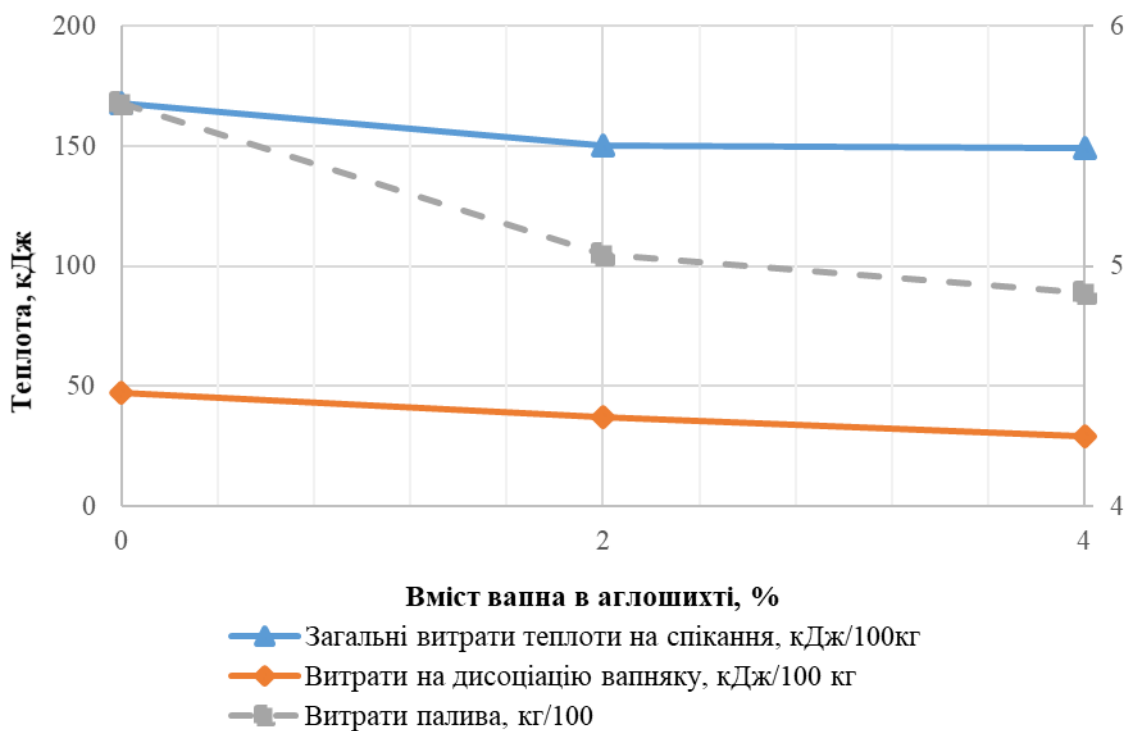


Рис.4.12 - Залежність теплового балансу та витрати палива від вмісту вапна в аглошихті

Це пояснюється тим, що при спіканні агломерату із комплексним флюсом відсутні затрати теплоти на процес дисоціації карбонатів. За рахунок цього знижується витрата палива із 5кг до 3,7 кг/100 кг.агломерату, що знижує собівартість його отримання.

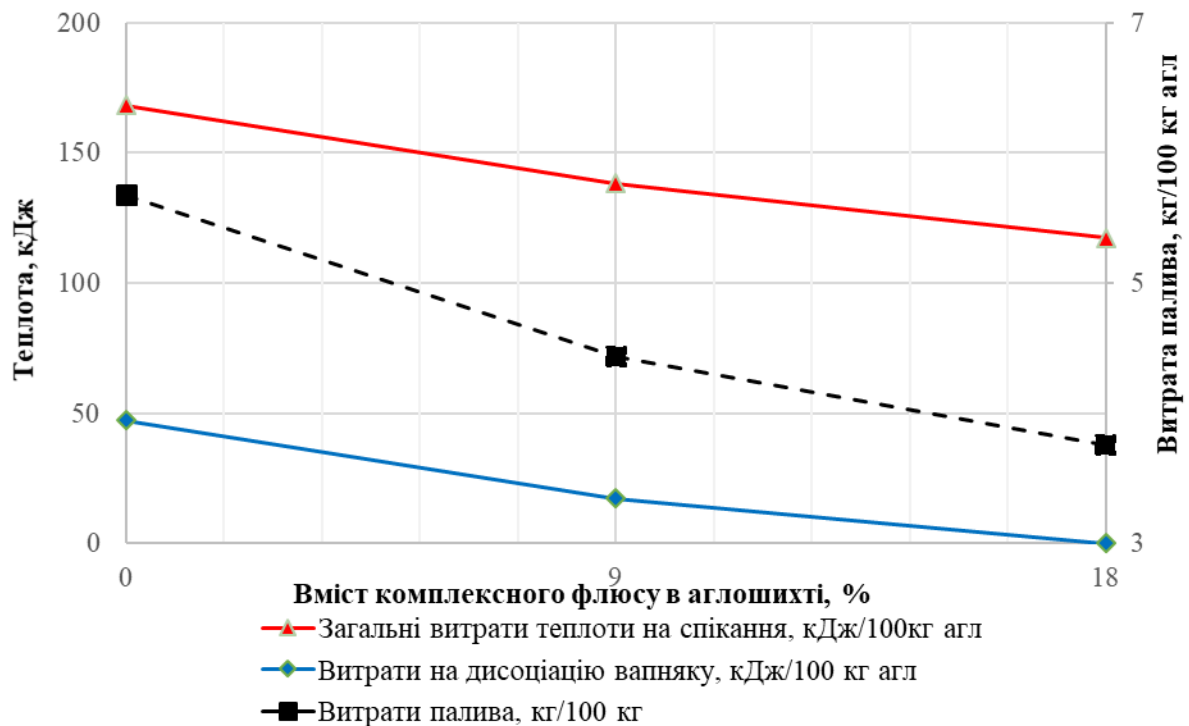


Рис.4.13 - Залежність теплого балансу та витрати палива від вмісту комплексного флюсу в аглошихті

4.5 Вплив використання комплексного флюсу при виробництві окатишів

Для проведення досліджень впливу комплексного флюсу на процес отримання окатишів даний флюс подрібнювали до крупності менше 1 мм.

Були проведені дослідження впливу добавки комплексного флюсу на ефективність виробництва окатишів основністю 1,2 од. Їх основні властивості порівнювались зі звичайними окатишами основністю 0,7 од. Окатиші на основі комплексного флюсу одержували за стандартною технологією. Для отримання окатишів використовували концентрат та комплексний флюс. Бентоніт до складу шихти не додавали. Звичайні окатиші одержували із концентрату та суміші вапняку із бентонітом. Хімічний та гранулометричний склад шихтових матеріалів приведений в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Хімічний та гранулометричний склад шихтових матеріалів

Матеріали	Вміст, %				
	Fe _{заг.}	SiO ₂	CaO	MgO	Фракція 0,074мм
Залізорудний концентрат	63,33	9,85	0,74	0,34	98,5
Вапняк +бентоніт	0,28	1,34	53,22	0,92	89,9
Комплексний флюс	23,0	1,67	20	-	93,02

Сирі окатиші отримували на тарільчатому грануляторі при збереженні параметрів його роботи. При додаванні комплексного флюсу в шихту для отримання окатишів спостерігався ріст швидкості росту сирих окатишів. Це призводить до покращення гранулометричного складу дослідних окатишів через те, що клас крупності дослідних окатишів +20 мм складав 9,65, а в звичайних окатишах – 14,2%. Дані по розсіву окатишів на класи крупності показали, що в сирих окатишах на основі комплексного флюсу вміст класу 0 - 5 мм складає 2,32%, а в базових – 2,1%, вміст класу 5 - 20 мм в дослідних – 88,02% проти 83,7% в базових. Збереження вмісту класу 0 - 5 мм та підвищення вмісту класу 5 - 20 мм дозволить змінювати висоту спікаємого шару та забезпечить оптимальні умови їх випалу.

Процес випалу окатишів на основі комплексного флюсу в лабораторній чаші характеризувався збільшенням температур в зоні випалу, що призводить до підвищення міцності окатишів.

В результаті досліджень було встановлено, що відновність окатишів на основі комплексного флюсу складає 66,7%, в той час як відновність звичайних окатишів – 42,6%. Ці результати показують, що за рахунок додавання до окатишів комплексного флюсу, який містить значну кількість

феритів кальцію, покращується відновність та можливе більш повне використання відновного потенціалу доменних газів із покращенням техніко-економічних показників доменної плавки.

Крім того, проведені дослідження дали змогу визначити також наступні характеристики окатишів: температури початку плавлення та повного розплавлення, а також ступінь відновлення при температурі 1000°C та витримці при цій температурі на протязі 3-х годин. Результати зведені до таблиці 4.8.

З таблиці 4.8 видно, що температурний інтервал повного розплавлення окатишів на основі комплексного флюсу дещо нижчий, ніж у звичайних. Це пов'язано із підвищення температури початку плавлення даних окатишів. Також із таблиці видно, що ступінь відновлення в окатишів із комплексного флюсу вища, ніж у звичайних. Крім того, дослідження окатишів під мікроскопом показали, що у звичайних окатишах співвідношення гематиту та магнетиту в структурі складає 1:1. Для дослідних окатишів це співвідношення складає 9:1, що свідчить що гематит є основним оксидом заліза, який активно впливає на процеси мінералоутворення.

Таблиця 4.8

Високотемпературні властивості досліджуваних матеріалів

Матеріали	Вихідні матеріали		Відновлені матеріали		
	Т-ра початку плавл., °C	Т-ра повного розплавл., °C	Ступінь відновності, %	Т-ра початку плавл., °C	Т-ра повного розплавл., °C
Окатиші звичайні	1408	1778	80,9	1363	1723
Дослідні окатиші	1433	1763	94,8	1413	1713

Мікроструктура та фазовий склад звичайних та окатишів на основі комплексного флюсу приведені на рис.4.12 – 4.13.

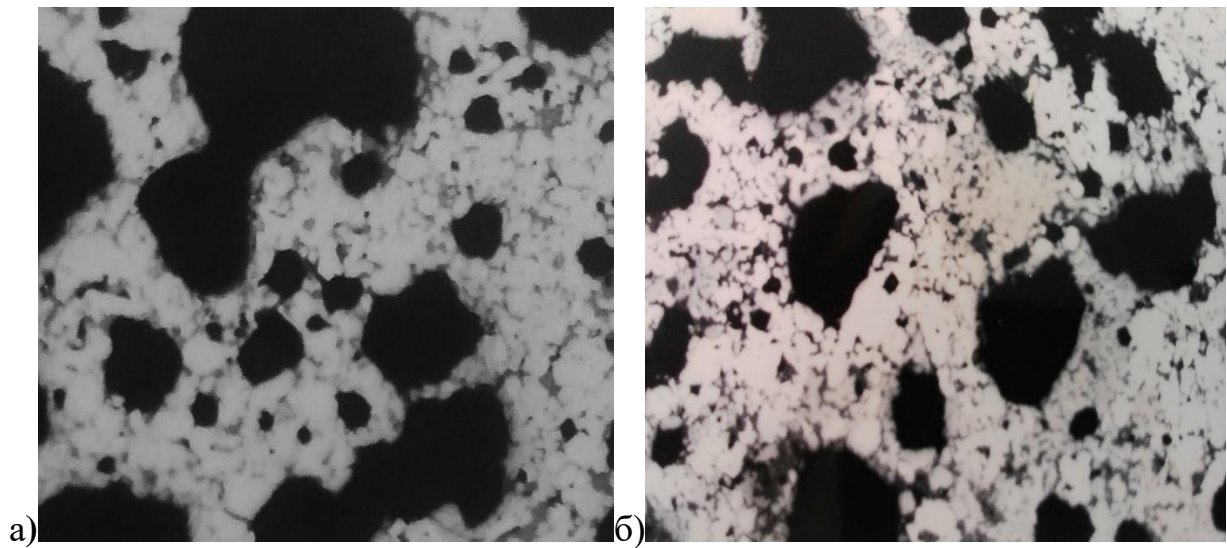


Рис.4.14 – Мікрофотографія структури звичайних окатишів: а) – зовнішня частина окатиша; б) – середина окатиша.

Світло-сіре - магнетит, біле – гематит, темно-сіре – зв'язка, чорне – пори.

З рис.4.14 видно, що звичайні окатиші та окатиші на основі комплексного флюсу мають зональну структуру. Пори в звичайних окатишах крупніші і роз'єднані між собою, а пористість окатишів на основі комплексного флюсу виражена більш дрібними порами. Структура окатишів на основі комплексного флюсу (рис.4.15) наближається до агломератовидної, що і знайшло відображення у величині температурного інтервалу розплавлення. Ці дані показують, що, як і при виробництві агломерату, при виробництві окатишів використання в шихті комплексного флюсу є дієвим фактором підвищення ефективності виробництва та покращення якості окатишів.

Результати проведених досліджень показують високу ефективність використання комплексного флюсу, виробленого при суміщенні процесів випалу вапняку та утворення феритів кальцію

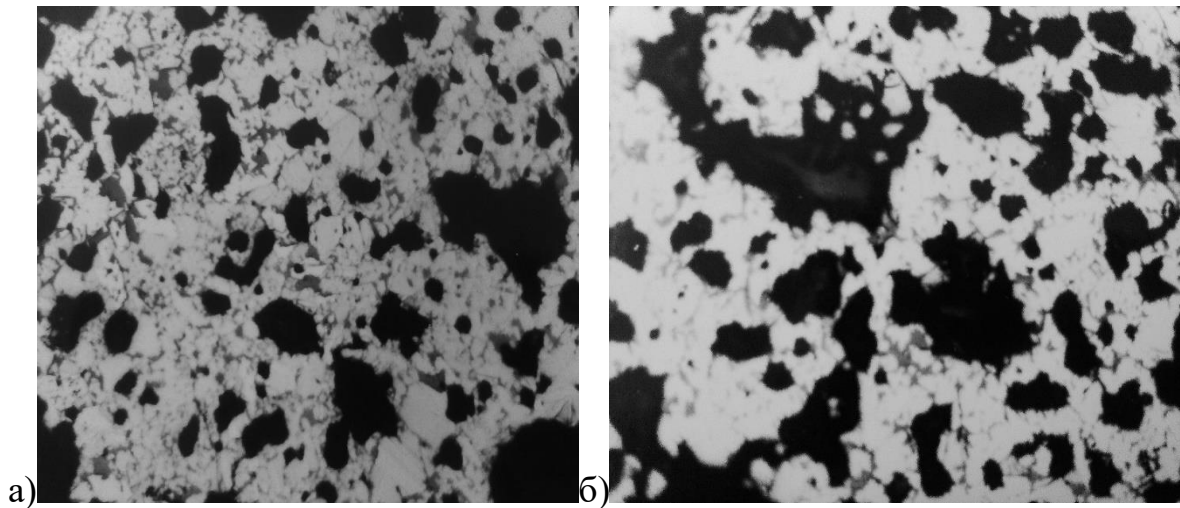


Рис.4.15 – Мікрофотографія структур окатишів на основі комплексного флюсу: а) – зовнішня частина окатиша; б) – середина окатиша

Світло-сіре - магнетит, біле – гематит, темно-сіре – зв'язка, чорне – пори

Використання в доменній шихті агломерату та окатишів, вироблених при використанні комплексного флюсу, дозволить підвищити ефективність доменної плавки шляхом суттєвого покращення їх якості.

Висновки до розділу 4:

1.Проведено теоретичний розрахунок та експериментальні дослідження по визначенню товщини накочуємого шару залізорудного матеріалу. Розрахунок показав, що при незмінній кількості накочуваного матеріалу на поверхню кусочків вапняку, товщина накатаного концентрату зі збільшенням діаметра гранули вапняку зменшується. При формуванні гранул з однаковою товщиною шару накату зі збільшенням діаметра кусочка вапняку діаметр гранул збільшується. Експериментальним шляхом відбору гранул до та після випалу було встановлено, що товщина накочуємого шару залізорудного матеріалу складає в межах 0,1 - 0,9 мм, доля накоченого матеріалу в гранулі складає 25 - 40% від загальної маси.

2. Розроблено основні параметри технологічного режиму виробництва комплексного флюсу. Показано, що для отримання комплексного флюсу заданого складу та властивостей крупність вапняку та твердого палива повинна бути, відповідно, в межах 3 - 10 та 0 - 5 мм, крупність залізозмісного матеріалу до 0,01 мм, вологість шихти 5 - 6%, витрата твердого палива на процес 8 - 9%.

3. Визначена ефективність використання комплексного флюсу в процесах окускування металургійної сировини. Заміна вапняку в аглошихті комплексним флюсом призвела до того, що вихід годного агломерату збільшився на 8,37%, індекс на удар збільшився на 2,96%, а питома продуктивність аглоустановки - на 16,02%. При заміні вапняку та вапна в аглошихті комплексним флюсом вихід годного збільшився на 4,97%, індекс на удар на 0,17%, а питома продуктивність зросла на 3,31%. При заміні вапняку та бентоніту при виробництві окатишів зросла їх відновність на 25%, знизився температурний інтервал повного розплавлення окатишів, пористість окатишів на основі комплексного флюсу виражена наявністю пор малого розміру, а також структура таких окатишів наближається до агломератовидної.

4. Показано, що основною причиною суттєвого покращення показників процесів виробництва агломерату і окатишів є зниження витрат теплової енергії, зокрема на дисоціацію вапняку, а також суттєве покращення процесів в зонах твердо- та рідкофазного спікання. При заміні вапняку комплексним флюсом при спіканні агломерату знижуються витрати твердого палива на 1,5 - 2,0%.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна задача, яка полягає у розробці технології виробництва нового виду металургійного матеріалу – комплексного флюсу для підвищення ефективності процесів окускування металургійної сировини.

1. На основі літературного аналізу показано, що сучасний підхід до вибору флюсів не враховує в повній мірі особливості їх поведінки в процесах твердо- та рідкофазного спікання залізородних матеріалів. На окремих підприємствах України в процесах підготовки металургійної сировини використовують новий флюсовий матеріал - комплексний флюс, але ефективність його використання є недостатньо високою через відсутність теоретичного та експериментального обґрунтування оптимальних схем його виробництва і використання.

2. Встановлено, що комплексний флюс високої якості може бути отримано шляхом поєднання в один двох важливих процесів таких, як випал вапняку та утворення феритів кальцію. Цей процес реалізується шляхом спікання на конвеєрній машині за агломераційною технологією комбінованих гранул, які включають кусочки вапняку крупністю 3 - 10 мм з накатаним на них шаром тонкоподрібненого залізовмісного матеріалу. Термодинамічний аналіз показав високу вірогідність взаємодії свіжоутвореного в процесі дисоціації вапняку вапна з оксидами рудного матеріалу з утворенням комплексного флюсу заданого складу і властивостей.

3. Показано, що ефективність взаємодії свіжовипаленого вапна та оксидів залізовмісних матеріалів в реакційному просторі визначається характеристиками рудних матеріалів, їх крупністю та способом накатування, крупністю вапняку та вологістю шихти, величиною температури і кількості теплоти, які забезпечуються ефективним спалюванням твердого палива. Встановлено, що при спільному випалі вапняку та залізовмісного матеріалу при температурах 1100 - 1300°C спікання комплексного флюсу відбувається

через процес плавлення евтектики на основі феритів кальцію. Мікроструктура зразків випалених гранул із концентрату та залізної руди підтверджують вищесказане

4. Визначено механізм температурно-теплової обробки комбінованих гранул. Розроблено математичну модель процесу обпалювання гранул на конвеєрній машині, яка забезпечує можливість проведення розрахункової оцінки ефективності протікання теплових та хімічних перетворень в реакційному просторі в процесі утворення комплексного флюсу.

5. Розроблено основні параметри технологічного режиму виробництва комплексного флюсу. Показано, що для отримання комплексного флюсу заданого складу та властивостей крупність вапняку та твердого палива повинна бути, відповідно, в межах 3 - 10 та 0 - 5мм, крупність залізовмісного матеріалу до 0,01 мм, вологість шихти 5 - 6%, витрата твердого палива на процес 8 - 9%.

6. Визначена ефективність використання комплексного флюсу в процесах окускування металургійної сировини. Заміна вапняку в аглошихті комплексним флюсом призвела до того, що вихід годного агломерату збільшився на 8,37%, індекс на удар збільшився на 2,96%, а питома продуктивність аглоустановки - на 16,02%. При заміні вапняку та вапна в аглошихті комплексним флюсом вихід годного збільшився на 4,97%, індекс на удар на 0,17%, а питома продуктивність зросла на 3,31%. При заміні вапняку та бентоніту при виробництві окатишів зросла їх відновність на 25%, знизився температурний інтервал повного розплавлення окатишів, пористість окатишів на основі комплексного флюсу виражена наявністю пор малого розміру, а також структура таких окатишів наближається до агломератовидної.

7. Показано, що основною причиною суттєвого покращення показників процесів виробництва агломерату і окатишів є зниження витрат теплової енергії, зокрема на дисоціацію вапняку, а також суттєве покращення процесів в зонах твердо- та рідкофазного спікання. При заміні вапняку комплексним

флюсом при спіканні агломерату знижуються витрати твердого палива на 1,3 - 1,5%.

8. Агломерат виготовлений на основі комплексного флюсу має значно меншу кількість дрібної фракції (менше 5 мм), а саме на 8,37% в порівнянні із звичайним базовим агломератом на основі вапняку, зниження кількості дрібної фракції в агломерату на основі комплексного флюсу призводить до суттєвої економії коксу, а саме до 4%, та підвищує продуктивність печі на 8%.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ефименко Г. Г. Металлургия чугуна / Г. Г. Ефименко, А. А. Гиммельфарб. – Киев: Вища школа, 1981. – 495 с.
2. Парфёнов А. М. Основы агломерации железных руд / А. М. Парфёнов. – Москва: Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии, 1961. – 320 с.
3. Вегман Е. Ф. Металлургия чугуна / Е. Ф. Вегман. – Москва: Академкнига, 2004. – 774 с. – (3).
4. Сладков А. А. Подготовка флюсов к доменной плавке / А. А. Сладков. – Москва: Металлургия, 1966. – 298 с.
5. Сигов А. А. Агломерационный процесс / А. А. Сигов, В. А. Шурхал. – Киев: Техніка, 1969. – 232 с.
6. Линчевский Б. В. Металлургия чёрных металлов / Б. В. Линчевский. – Москва: Металлургия, 1986. – 359 с.
7. Берштейн В. С. Повышение эффективности агломерации / В. С. Берштейн. – Москва: Металлургия, 1979. – 144 с.
8. Каменев Р. Д. Применение в агломерационной шихте извести разной степени обжига / Р. Д. Каменев, С. А. Савельев и др. // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. – 1980. – №3. – С. 71–73.
9. Стригунов Ф. И. Исследования шахтных и известково-обжигательных печей / Ф. И. Стригунов. – Москва: Химия, 1964. – 118 с.
10. Табунщиков Н. П. Производство извести / Н. П. Табунщиков. – Москва: Химия, 1974. – 240 с.
11. Борисов В. М. Совершенствование технологии подготовки известняка для агломерации / В. М. Борисов, Ю. С. Борисов, С. В. Вандарьев. // Бюллетень Черные металлы. – 1978. – №11. – С. 13-15

12. 12. ТИ 226-0А-03-05. Технологические инструкция. Производство на обжиговых машинах ОПР и КМ-14. Запорожье: ОАО «Запорожсталь». – 2005. - 24 с.
13. Спосіб підготування флюсу для агломерації: Патент на винахід № 70513А С22В 1/20 // М. Д. Калюга, Г. А. Громак [та ін.]. – опубл. 15.10.2004. – Бюл. № 10.
14. Розенгарт Ю.И. Об оптимальном содержании извести в аглошихте / Ю. И. Розенгарт, О. Г. Федоров, С. Г. Савельев // *Металлургия и коксохимия*. - 1984. - Вып. 84. – С. 11-16
15. Савельев С. Г. Применение в агломерационной шихте извести разной степени обжига / С. Г. Савельев, Р. Д. Каменов, О. Г. Федоров, Н. М. Панчешный // *Известия вузов. Черная металлургия*, 1980. - № 3.- С. 24-26
16. Ефименко Г.Г. Применение смеси известняка с возвратом для повышения прочности агломерата и производительности агломерационных машин/ Г.Г.Ефименко, Д.А.Ковалёв и др.// *Металлургия и коксохимия*. - 1971. - Вып 24. – С. 3-6
17. Миллер В.Я. Производство офлюсованного агломерата с применением агломерата высокой основности в качестве флюса / В.Я.Миллер// *Сталь*. – 1962. - №12. – С. 1057-1060
18. Вегман Е.Ф. Е. Ф. Агломерация / Е. Ф. Вегман Е.Ф, С. В. Базилевич. // *Металлургия*. – №1967. – С. 368.
19. Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации/ Е.Ф.Вегман– Москва: *Металлургия*, 1974. – 288 с.
20. Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов / Е.Ф.Вегман– Москва: *Металлургия*, 1968. – 258 с.
21. Малышева Т. Я. Петрография железорудного агломерата / Т. Я. Малышева. – Москва: Наука, 1969. – 168 с.

22. Лядова В. Я. Ферритные фазы железорудного сырья и др. / В. Я. Лядова, М. С. Модель, Н. В. Чугунова. // *Металлы*. – 1988. – №3. – С. 11–15
23. Модель М.С. Образование твердых растворов на основе полукальциевого феррита в системе $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ /М.С. Модель, Н.В. Чугунова, Т.Я. Малышева и др. // *Металлы*. - 1983. - №5. - С. 8-12.
24. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ / Н. С. Курнаков. – Москва: *Металлургия*, 1964. – 564 с.
25. Broz L. Teoretické základy výroby železa / Ludvík Broz. – Praha: Alfa, 1975. – 405 с.
26. Малышева Т.Я. Механизм минералообразования и металлургические свойства агломератов основности 1,1 – 3,1 в условия ММК// Т.Я.Малышева – *Сталь*. – 2007. -№12. – С. 19-22
27. Федоренко С.Б. Свойства агломератов с основностью 0,6 -3,4// С.Б. Федоренко и др.//*Металлург*. – 1970. - №9.- С. 3-5
28. Малышева Т.Я. Эволюция фазового состава и микроструктуры агломерата в интервале основности от 1,1 до 3,1 // Т. Я. Малышева, Ю. С. Юсфин, М. Ф. Гибадулин, Н. Р. и др. - Бюллетень "Черная металлургия". – 2006. - №4. – С. 11-14
29. Вегман Е. Ф. Некоторые итоги исследования блочной текстуры железорудного агломерата / Е. Ф. Вегман, Л. Н. Крахт. // *Известия ВУЗов Черная металлургия*. – 1983. – №9. – С. 11–18.
30. Шурхал В. А. О блочной структуре железорудного агломерата / В. А. Шурхал. // *Известия ВУЗов. Чёрная металлургия*. – 1983. – №9. – С. 22–26.
31. Толстунов, В. Л. О блочном строении агломерата//В.Л.Толстунов, Р.Г.Рихтер//, 1983, №9 29-32с. / В. Л. Толстунов, Р. Г. Рихтер. // *Известия ВУЗов. Чёрная металлургия*. – 1983. – №9. – С. 29–32.
- 32.Коротич В.И. По поводу блочной структуры агломерата// В.И.Коротич, Л.И.Каплун// *Известия ВУЗов. Чёрная металлургия*. - 1983. - №9.- С. 26-29

33. Якубцинер Н.М. Влияние содержание магнезии в агломерате на его восстановимость// Н.М. Якубцинер// Труды политехнического института.- 1960. - №212. - С. 158-161
- 34.Шкодин К. К. Роль физической структуры агломерата в восстановительных процессах / К. К. Шкодин. – Москва: Metallurgizdat, 1963. – 106 с.
- 35.Малышева Т. Я. Железорудное сырье: упрочнение при термообработке / Т. Я. Малышева. – Москва: Наука, 1988. – 199 с.
- 36.Острик П.Н. Физико-химические свойства офлюсованного агломерата/ П. Н. Острик, Д. Л. Киссин, В. Г. Чуб и др.// Metallургия и коксохимия. - 1965. –Вып. 1. – С. 4-12
37. Лядова В. А. Условия образования и свойства ферритных фаз металлургического сырья :дис. канд. техн. наук : 05.16.02- метал / Лядова В. А. – Москва, МИСиС, 1975. – 150 с.
38. Малышева Т.Я О механизме минералообразования при спекании офлюсованного агломерата из смеси криворожских гематитовых руд и тонкоизмельченного магнетитового концентрата// Т.Я. Малышева, Г.А. Соколов, И.И. Гультай // Сталь. - №10. – С. 20-24
39. Миллер В.Я. Технология получения агломерата высокой основности // В.Я. Миллер, С.В. Базилевич, И.М. Равикович и др. //Сталь. - №11. – 1961. – С. 10-15
- 40.Малышева Т.Я Исследования фазовых превращений при агломерации железорудного сырья методом мессбауэровской спектроскопии// В.В.Коровушкин, Т.Я, Малышева, Н.Р. Мансурова.// Тезисы в сборнике докладов V Конгресса обогатителей стран СНГ. – С.230-236
41. Третий международный конгресс по химии цемента. – Москва: Госстройиздат, 1958. – 400 с. – (Пер. с англ. Под ред. проф. докт. техн. наук Ю.М. Бутта и канд. техн. наук С.М.Рояка). – 400с.
42. Высокоосновной агломерат / В.А. Утков Москва.: Metallургия, 1977. - 156 с

43. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин. – Москва: Стройиздат, 1974. – 351 с.
44. Smith D. K. Re-Examination of the Polymorphism of Dicalcium Silicate / D. K. Smith, A. J. Majumdar, F. Ordway. // Journal of the American Ceramic Society. – P. 404–411.
45. Ростемберский А. В. О стабилизации двухкальциевого силиката / А. В. Ростемберский, Н. И. Ефанова, П. И. Гурин. // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 1968. – №2. – С. 1–5.
46. Ремпель П. С. Исследование полиморфизма двухкальциевого силиката высокочастотным методом. / П. С. Ремпель. – Москва: ВИНТИ, 1970. – 340 с.
47. Takasaki T. / T. Takasaki, H. Iomamatsu, M. Miyekawa. // Iron and Steel Industry. – 1964. – С. p.1571–1573..
48. Лифшиц Е. М. Теория упругости. М / Е. М. Лифшиц, Е. М. Ландау. – Москва: Наука, 1965. – 202 с.
49. Будников П. П. Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников. – Москва: Стройиздат, 1974. – 481 с.
50. Хайдуков В. П. Ферритокальциевый материал - основа ресурсосберегающих технологий металлургического производства / В. П. Хайдуков, Н. П. Тучина. // Сборник трудов международной НТК Липецк. – 1995. – С. 203–208.
51. Четвертый международный конгресс по химии цемента. Вашингтон, 1960. (Пер. с англ. под ред. чл.корр. АН СССР М.А.Торопова. Москва - Стройиздат. - 1964. - 598 с. .
52. Способ производства ферроизвести. Авторское свидетельство СССР № 834166 С22В1 /14 //В.П.Тарасов, В.П.Лозовой// опубл.06.06.1981, Бюл№20
53. Хайдуков В. П. Получение ожелезненной извести / В. П. Хайдуков, А. А. Трубников. // Сталь. – 1986. – №7. – С. 23–25..

54. Хайдуков В. П. Промышленный опыт получения ожелезнённой извести во вращающихся печах / В. П. Хайдуков, А. Г. Сергеев, П. С. Климишин. // Сталь. – 1985. – №7. – С. 25–27
55. Khaidukov V. P. Production and use of ferruginous lime / V. P. Khaidukov, A. A. Antsiferov. // Steel. – 2011. – №10. – С. 834–837.
56. Шепель Б.В. Особенности структуры ожелезненной извести / Б. В.Шепель, В. П. Хайдуков, В. П. Дереза, Г. Ф. Ольховская. // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. – 1991. – №3. – С. 9–12.
57. Способ получения комплексного флюса. Авторское свидетельство СССР № 1507826. С.22 В 1/14// Хайдуков В.П., Поживанов А.М. и др.// опубл. в 15.09.1989. Бюл. № 34.
58. Шихта для окускования железосодержащих материалов. Авторское свидетельство СССР № 630301, С22 В1/14// В.И.Ростовский и др.// опуб. 15 09.1978. Бюл №09
59. Довгопол Е. И. Использование шлаков чёрной металлургии / Е. И. Довгопол. – Москва: Металлургия, 1967. – 792 с
60. Фефер А.С. Применение мартеноского шлака в качестве удобрений// А.С.Фефер и др./ Сталь. - 1964. - №4. – С. 289-291
61. Фефер А. С. Новая технология переработки мартеновских шлаков на металл, удобрения и вяжущие / А. С. Фефер. – Челябинск: Челябинское книжное издательство, 1963. – 146 с.
62. Способ обработки жидкого шлака. Авторское свидетельство №444745 С04в 5/04// А.А.Мясник, А.А.Дерябин// опубл.30.09.1974. Бюл. №36.
63. Способ производства железорудного агломерата. Патент РФ № 2016099 С22В1/24 // В.А. Утков и др.// опуб.15.07.1994. Бюл.№7.
64. Способ подготовки агломерационной шихты к спеканию. Патент РФ № 2552218 С22В1/24 //В.Л. Трушко, В.А. Утков и др.// опубл. 29.04.2015 Бюл. №4
65. Давыдова А. Д. Производство высокоосновного агломерата / А. Д. Давыдова, В. К. Ткаченко, В. А. Утков. // Сталь. – 1973. – №8. – С. 693–700.

66. Способ подготовки агломерационной шихты. Авторское свидетельство СССР №452592 С21в 1/10//В.А.Лиходеевский и др.// опубл. 05.12.1974. Бюл.№45.
67. Прохоров В. Н. Использование отходов металлургического производства в аглодоменном переделе / В. Н. Прохоров, Н. М. Устьянцев, А. С. Сивец. // Сталь. – 1983. – №11. – С. 16–19.
68. Способ производства агломерата. Авторское свидетельство СССР №531875 С21в 1/10//Л.И.Леонтьев и др.// опубл. 18.10.1976. Бюл.№38.
- 69.Способ спекания агломерата с различной основностью из железосодержащих отходов металлургического производства. Патент № 2221880 РФ С22В 1/00 //В.Л.Емельянов, С.Л.Зевин, Г.В.Коршиков и др. опуб.20.01.2004. Бюл №02
70. Способ спекания агломерационной шихты. Патент № 2228375 РФ С22В 1/00 / С.Л.Зевин, Г.В.Коршиков и др.//опубл. 10.05.2004. Бюл№06.
- 71.Павлюков Ю. С. Производство агломерата переменной основности на аглофабрике с одним потоком шихты / Ю. С. Павлюков, М. Г. Бойко. // Металлург. – 1973. – №11. – С. 15–18.
- 72.Кривошеев В. Н. Улучшение качества агломерата путем спекания смеси шихт различной основности / В. Н. Кривошеев, Н. С. Хлапонин, Ф. Ф. Колесанов. // Металлургия чугуна. Сборник трудов. – 1969. – Вып.№12. - С. 158–160.
- 73.Макаев С. В. Производство высокоосновного доменного агломерата на Нижнее-Тагильском металлургическом комбинате / С. В. Макаев, И. П. Фрейдензон, И. П. Худородко. // Сталь. – 1969. – №8. – С. 10–14.
74. Хайдуков В. П. К вопросу определения рационального состава железосодержащих отходов для производства ферритно-кальциевого флюса / В. П. Хайдуков. // Современная металлургия нового тысячелетия, сборник научных трудов международной научно-практической конференции.. – 2015. – №1. – С. 26–34.

75. Способ упрочнения агломерата. Авторское свидетельство СССР, №169130 С18а 1/10// Г.Г.Ефименко, Д.А.Ковалёв// Оpubл. от 12.04.1963 Бюл. № 18
76. Ефименко Г.Г. Использование ферритных смесей в агломерационной шихте.//Г.Г.Ефименко, Д.А. Ковалёв, А.И.Каракаш и др.// *Металлургия и коксохимия* – 1971. - №24. – С. 3-6.
77. . Ковалев, Д. А. Роль возврата при образовании жидкой фазы в процессе агломерации/ Д. А. Ковалев, Г. Г. Ефименко, А. И. Каракаш // *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. 1969. - № 6. - С. 54-57.
- 78.Ефименко Г.Г. Освоение технологии производства офлюсованных окатышей с ферритной смесью//Г.Г.Ефименко, Д.А.Ковалёв//Тезисы докладов Всесоюзной наук-техн. конф., - 1975. – 260с.
79. Ефименко Г.Г. Получения ферритных смесей из гематитовой руды и известняка. //Г.Г.Ефименко, Д.А. Ковалёв, Г.С.Васильев и др.//*Известия АН СССР. Металлы*. – 1979. - №3. –С. 8-12.
80. Способ получения железофлюса. Авторское свидетельство СРСР № 602576, С22В1 /14. //Е.И. Сулименко и др.// опуб. 30.05.1981. - Бюл.№5
81. Спосіб отримання комплексного флюсу (залізофлюсу). Патент на корисну модель №117158 Україна// В.В Бочка, А.В. Двоєглазова, А.В.Сова та ін. / /опубл. 26.06 2017 Бюл.№11.
82. Спосіб отримання комплексного флюсу Патент на корисну модель №115725 Україна -В.В Бочка, А.В. Двоєглазова, А.В.Сова та ін./ /опубл.25.04.2017 Бюл.№8.
83. Кузнецова Т. В. Физическая химия вяжущих веществ / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов. – Москва: Высшая школа, 1989. – 384 с.
84. Исламов М. С. Печи химической промышленности / М. С. Исламов. – Москва: Химия, 1975. – 432 с. – (2-е дополненное).
85. Пархоменко Т. Ю. Прогнозування якості металургійного вапна на основі математичної моделі кінетики дисоціації вапняку : дис. канд. техн. наук : 05.16.02 - металургія / Пархоменко Т. Ю. – Дніпропетровськ, 1989. – 140 с.
86. Програмний комплекс HSCChemistry 6.0, Фінляндія, 2014р.

87. В.В.Бочка. Исследование процесса термической диссоциации известняка в присутствии железорудного концентрата. //В.В.Бочка, А.В. Двоглазова, А.В. Сова// Сборник коллективной монографии №56 «New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering. – Poland- .Częstochowa,, 2016. – С. 33-36.
88. Семиохин И. А. Физическая химия / И. А. Семиохин. – Москва: МГУ, 2001. – 272 с.
- 89.Охотський В. Б. Теорія металургійних процесів / В. Б. Охотський, О. Л. Костьолов. – Київ: ІЗМН, 1997. – 512 с.
90. Бочка В. В. Выбор технологии получения комплексного флюса / В. В. Бочка, А. В. Двоглазова, А. В. Сова. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2017. – №1. – С. 12–17.
91. Монастырев А. В. Производство извести / А. В. Монастырев. – Москва: Высшая школа, 1971. – 360 с.
92. Колобердин В. И. Кинетика обжига известняка / В. И. Колобердин, В. Н. Блиничев, В. В. Стрельцов. // Известия Вузов, Химия и хим. технология. – 1974. – С. 606–610.
- 93.Бочка В. В. Особенности поведения известняка в присутствии железосодержащего материала при совместном спекании / В. В. Бочка, А. В. Двоглазова, А. А. Сова. // Металл и Литьё Украины. – 2016. – №7. – С. 12–15
94. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу / Л. И. Миркин. – Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 864 с.
95. Ковалёв Д.А. Теоретические основы производства окускованного сырья / [Д. А. Ковалёв, Н. Д. Ванюкова, М. М. Бойко та ін.]. – Днепропетровск: ИМА-пресс, 2011, 2011. – 476 с
96. Бочка В. В. Влияние крупности известняка на технологические показатели процесса спекания комплексного флюса / В. В. Бочка, А. В. Двоглазова, А. В. Сова. // Металл и Литьё Украины. – 2016. – №11. – С. 12–15.

97. Бочка В. В. Выбор рациональных параметров процесса спекания комплексного флюса / В. В. Бочка, А. В. Двоеглазова, А. В. Сова. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2017. – №2. – С. 6–9.
98. Бочка В. В. Обоснование и выбор параметров технологии получения комплексного флюса / В. В. Бочка, А. В. Двоеглазова, А. В. Сова. // *Матеріали 15-тої Всеукраїнської науково-практичної конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра*. – 2017. – №1. – С. 268–279.
99. Адлер Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова. – М: Наука, 1976. – 279 с.
100. Братковский Е. В. Расчет состава шихты, материального и теплового балансов агломерационного процесса / Е. В. Братковский, А. В. Братковский. – Москва: НфМИСиС, 2006. – 34 с.
101. Бочка В. В. Оцінка ефективності використання комплексного флюсу при спіканні агломерату / В. В. Бочка, А. В. Двоеглазова, А. В. Сова. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2017. – №3. – С. 9–14.
102. Бочка В. В. Дослідження впливу комплексного флюсу на показники агломераційного процесу / В. В. Бочка, А. В. Двоеглазова, А. В. Сова. // *Матеріали конференції «Актуальні проблеми розвитку металургійної науки та освіти*. – 2017. – С. 238–243.

ДОДАТКИ

Додаток А

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Головний інженер

ДП «Укрдіпрометз»



А.М.Степаненко


“ ” 2017 р.

Акт

про використання результатів дисертаційної роботи Двоєглазової А. В. за спеціальністю 05.16.02 – металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів

Я, Панін Віктор Миколайович, представник державного підприємства «Укрдіпрометз», склав даний акт про можливість використання результатів дисертаційної роботи Двоєглазової А.В. при розробці проектів реконструкцій агломераційних фабрик України. В якості флюсоуючого матеріалу в агломераційній шихті пропонується використовувати комплексний флюс, технологія виробництва якого розроблена в дисертаційній роботі Двоєглазової А.В.

Заміна традиційних флюсів (вапняк, вапно) комплексним флюсом в складі агломераційної шихти дозволяє підвищити ефективність процесу спікання агломерату за рахунок покращення умов для протікання твердо- та рідкофазних реакцій. Агломерат виготовлений із використанням комплексного флюсу має більш рівномірний гранулометричний склад, підвищену міцність та менший вміст дрібної фракції на 8,37% в порівнянні зі звичайним агломератом на основі вапняку.

Начальник доменного відділу ДП «Укрдіпрометз»  В.М. Панін



Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор НМетАУ



начальної роботи, доктор

технічних наук, професор

В.П. Іващенко

АКТ

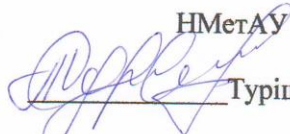
використання результатів дисертаційної роботи Двоєглазової А. В.
«Удосконалення технології одержання комплексного флюсу на основі
вапняку та залізовмісних матеріалів при їх спільній термічній обробці»


Ми, що нижче підписалися, завідувач кафедри металургії чавуну, професор, доктор технічних наук Тараканов А.К. і начальник навчального відділу Туріщев В.В., склали чинний акт у тому, що основні результати та методи, які було використано при написанні дисертаційної роботи аспірантки кафедри металургії чавуну Двоєглазової Аліси Вікторівни «Удосконалення технології одержання комплексного флюсу на основі вапняку та залізовмісних матеріалів при їх спільній термічній обробці» на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.02 – «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів», використовуються при викладанні студентам напряму 6.050401 – металургія дисципліни «Підготовка металургійної сировини», а розроблений навчальний матеріал сприяє підвищенню рівня підготовки інженерів-металургів в галузі технологій окускування металургійної сировини, а саме підвищення якості та продуктивності процесу спікання агломерату.

Начальник навчального відділу

Завідувач кафедри металургії чавуну,

НМетАУ


Туріщев В.В.


д.т.н., проф. Тараканов А.К.

«___» _____ 201_ р.

«11» жовтня 2017 р.

Додаток В

Список публікацій здобувача.

1. Бочка В. В. Особенности поведения известняка в присутствии железосодержащего материала при совместном спекании / В. В. Бочка, А. В. Двоєглазова, А. А. Сова. // *Металл и Литьё Украины*. – 2016. – №7. – С. 17–19

2. Бочка В. В. Влияние крупности известняка на технологические показатели процесса спекания комплексного флюса / В. В. Бочка, А. В. Двоєглазова, А. В. Сова. // *Металл и Литьё Украины*. – 2016. – №11-12. – С. 12–15.

3. Бочка В.В. Разработка технологических показателей процесса спекания комплексного флюса из комбинированных гранул// В.В Бочка, А.В. Двоєглазова, А. В. Сова и др.// *Металл и Литьё Украины*. – 2017. – №8-10. – С. 39–42.

4. Бочка В.В. Исследования влияния добавки железосодержащего материала на степень и скорость диссоциации известняка. // В.В Бочка, А.В. Двоєглазова, А. В. Сова// *Теория и практика металлургии*. – 2017. - №3-4. – С. 10-14

5. Бочка В.В Исследование процесса термической диссоциации известняка в присутствии железорудного концентрата. //В.В. Бочка, А.В. Двоєглазова, А.В. Сова // Коллективная монография №56 «New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering. – Poland- .Częstochowa, 2016. - №56 – Р. 33-36.

6. Спосіб отримання комплексного флюсу (залізофлюсу). Патент на корисну модель №117158 Україна// В.В Бочка, А.В. Двоєглазова, А. В. Сова та ін. //опубл. 26.06 2017 Бюл. №11.

7. Спосіб отримання комплексного флюсу. Патент на корисну модель №115725 Україна - В. В. Бочка, А.В. Двоєглазова, А.В. Сова та ін. //опубл.25.04.2017 Бюл. №8.

Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

1. Бочка В. В. Дослідження впливу комплексного флюсу на показники агломераційного процесу / В. В. Бочка, А. В. Двоєглазова, А. В. Сова та ін. // Матеріали конференції «Актуальні проблеми розвитку металургійної науки та освіти. – 2017. – С. 238–243.

2. Бочка В. В. Обоснование и выбор параметров технологии получения комплексного флюса / В. В. Бочка, А. В. Двоєглазова, А. В. Сова и др. // Матеріали 15-тої Всеукраїнської науково-практичної конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – 2017. – №1. – С. 268–279.

3. Бочка В.В. Дослідження особливостей аглопроцесу при використанні в шихті комбінованого флюсу. / В. В. Бочка, А. В. Двоєглазова, А. В. Сова та ін. // Матеріали 41-ої Міжнародно науково-технічної конференції молоді, м. Запоріжжя. 20-21 листопада 2014р. – Запоріжжя: ВАТ «Запоріжсталь». - С.15.

4. Двоєглазова А.В. Особенности формирования минералогического состава агломерата различной основности / А. В. Двоєглазова, В. В. Бочка, С. Е. Сулименко // Материалы XI Международной научно-практической конференции «Литье. Металлургия 2015». г. Запорожье. 26-28 мая 2015 г. – Запорожье: ЗТПП. - С. 325.

5. Двоєглазова А.В. Дослідження впливу особливостей отримання залізофлюсу високої основності/ А. В. Двоєглазова, Т. В. Кожанов // Матеріали 42-ої Міжнародно науково-технічної конференції молоді м. Запоріжжя. 26-27 листопада 2014р. – Запоріжжя: ВАТ «Запоріжсталь». - С.14.

6. Двоєглазова А.В. Анализ термодинамических характеристик реакции разложения известняка. / А. В. Двоєглазова, В. В. Бочка, А. В. Сова та ін. Материалы XII Международной научно-практической конференции «Литье. Металлургия 2016». г. Запорожье. 24-26 мая 2016 г. – Запорожье: ЗТПП. - С. 337.

7. Двоєглазова А.В. Технологія виробництва комплексного флюсу. / А. В. Двоєглазова, В. В. Бочка, А. В. Сова та ін. // Матеріали 43-ої Міжнародно науково-технічної конференції молоді, м. Запоріжжя. 10 - 11 листопада 2016р. – Запоріжжя: ВАТ «Запоріжсталь». - С.14.