The background of the entire page is a photograph of a steel mill. In the upper half, a large cylindrical vessel, possibly a ladle, is being moved by a crane. It has the number '20' on its side. Molten metal is visible, glowing orange-red. In the lower half, two workers in dark clothing and hard hats are standing on a platform. One worker is reaching out towards a large, glowing orange-red mass of molten metal being poured or processed. The scene is filled with industrial equipment, pipes, and structural steel.

Д.А. Ковалёв, Н.Д. Ванюкова,  
В.П. Иващенко, Б.П. Крикунов,  
М.В. Ягольник, М.Н. Бойко

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ОКУСКОВАННОГО СЫРЬЯ



**Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины**

**Национальная металлургическая академия Украины**

Д.А. Ковалёв, Н.Д. Ванюкова, В.П. Иващенко,  
Б.П. Крикунов, М.В. Ягольник, М.Н. Бойко

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА  
ОКУСКОВАННОГО СЫРЬЯ**

(Учебное пособие)

Под редакцией Д.А. Ковалёва

*Рекомендовано Министерством образования и науки, молодежи и спорта  
Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных  
заведений, обучающихся по направлению подготовки «Металлургия»*

**Днепропетровск**

**ИМА-пресс**

**2011**

УДК 669.01  
ББК 34.32  
Т 33

**Теоретические основы производства окучкованного сырьья:** Учебное  
Т 33 пособие для высших учебных заведений. **Ковалёв Д.А., Ванюкова Н.Д.,  
Ивашенко В.П., Крикунов Б.П., Ягольник М.В., Бойко М.Н.** –  
НМетАУ. – Днепрпетровск: ИМА-пресс. – 2011. – 476 с.

**ISBN 978-966-331-431-0**

В книге на основе современных представлений освещаются вопросы теории окучкования металлургического сырьья. Дана характеристика сырьевых материалов. Описаны технологические процессы агломерации железосодержащих материалов и производства окатышей. Детально излагаются теоретические вопросы окомкования железорудных материалов, газодинамики агломерационного процесса, тепловых и окислительно-восстановительных процессов, спекания, получения офлюсованного агломерата и железорудных окатышей. Рассмотрены теоретические основы безобжиговых способов окучкования и производства железорудных окатышей с добавкой твердого топлива.

**Рекомендовано Министерством образования и науки, молодежи и спорта Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Металлургия» (№ 1/11-2236 от 18.03.11).**

Рецензенты: **Казачков Е.А.**, профессор, доктор технических наук, профессор кафедры теории металлургических процессов Приазовского государственного технического университета;

**Петрушов С.Н.**, профессор, доктор технических наук, профессор кафедр металлургии черных металлов Донбасского государственного технического университета;

**Тогобицкая Д.Н.**, профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник отдела физико-химических проблем металлургических процессов Института черной металлургии им. З.И. Некрасова НАН Украины.

**ISBN 978-966-331-431-0**

© Ковалёв Д.А., Ванюкова Н.Д.,  
Ивашенко В.П., Крикунов Б.П.,  
Ягольник М.В., Бойко М.Н., 2011

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	10
РАЗДЕЛ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИЯХ ПОДГОТОВКИ И ОКУСКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ.....	12
1.1. Общая характеристика металлургического сырья и топлива.....	12
1.1.1. Составляющие металлургического сырья.....	12
1.1.2. Классификация железных руд.....	12
1.1.3. Вкрапленность минералов.....	14
1.1.4. Физические свойства руд.....	17
1.1.5. Химический состав железных руд.....	18
1.1.6. Марганцевые и хромовые руды, флюсы.....	20
1.1.7. Топливо.....	23
1.2. Разделение рудных и нерудных минералов.....	27
1.2.1. Общие принципы процессов разделения и обогащения руды.....	27
1.2.2. Механизм разделения частиц в силовых полях.....	28
1.2.3. Технологические показатели технологии обогащения.....	30
1.3. Разделение полезных ископаемых по крупности.....	32
1.3.1. Суть процесса разделение материалов по крупности.....	32
1.3.2. Определение гранулометрического состава материала....	34
1.4. Общая характеристика методов обогащения полезных ископаемых.....	36
1.4.1. Гравитационные методы обогащения.....	36
1.4.2. Флотационные методы обогащения.....	47
1.4.3. Магнитные методы обогащения.....	58
1.5. Методы окучкования металлургического сырья.....	62
1.5.1. Общие сведения об агломерации.....	63
1.5.2. Общие сведения о производстве окатышей.....	69
РАЗДЕЛ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОКОМКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	80
2.1. Характеристика комкуемых материалов.....	80
2.1.1. Гранулометрический состав.....	80
2.1.2. Форма и поверхность зерен.....	84
2.1.3. Химико-минералогический состав.....	86



2.1.4. Смачиваемость и поверхностное натяжение.....	88
2.2. Физико-химическое взаимодействие жидкой и твердой фаз при окомковании железорудных материалов.....	92
2.2.1. Характеристика межатомных и межмолекулярных сил.....	94
2.2.2. Физико-химические свойства воды.....	97
2.2.3. Взаимодействие воды и твердой фазы.....	100
2.2.4. Формы влажности в сыпучем материале.....	102
2.3. Основные закономерности поведения капиллярной влаги в слое сыпучего материала.....	105
2.3.1. Кинетика капиллярного всасывания воды в слое сыпучего материала.....	106
2.3.2. Силы капиллярного сцепления.....	107
2.3.3. Структура слоя сыпучего материала.....	114
2.3.4. Характеристика сил сцепления во влажном сыпучем материале.....	116
2.4. Механизмы образования и роста сырых гранул при окомковании..	126
2.4.1. Образование зародышей гранул.....	129
2.4.2. Рост размеров окатышей.....	131
2.4.3. Окомкование грубозернистых агломерационных шихт.....	133
2.5. Механизмы упрочнения сырых окатышей.....	140
2.6. Динамические усилия при окомковании.....	143
РАЗДЕЛ 3. ГАЗОДИНАМИКА АГЛОМЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА.....	150
3.1. Особенности газодинамики агломерируемого слоя.....	150
3.2. Выбор показателей для оценки газодинамических свойств слоя аглошихты и окатышей.....	151
3.3. Влияние процессов в спекаемом слое на газодинамику.....	156
3.3.1. Влияние физико-химических процессов при агломерации на газодинамику слоя.....	156
3.3.2. Испарение влаги из агломерационной шихты.....	157
3.3.3. Конденсация влаги в агломерационной шихте.....	158
3.4. Характеристика газодинамической структуры зон, возникающих в агломерируемом слое.....	159
3.5. Особенности газодинамики процесса агломерации при повышении высоты слоя.....	173

РАЗДЕЛ 4. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АГЛОМЕРАЦИИ.....	176
4.1. Зажигание агломерационной шихты.....	176
4.2. Горение твердого топлива в агломерируемом слое.....	183
4.2.1. Некоторые общие положения горения углерода.....	184
4.2.2. Горение твердого топлива в агломерируемом слое.....	186
4.2.3. Влияние некоторых факторов на состав продуктов горения твёрдого топлива в агломерационном слое.....	188
4.2.4. Состав продуктов горения топлива при агломерации.....	190
4.3. Разложение гидратных и карбонатных соединений.....	196
4.3.1. Разложение гидратных соединений.....	196
4.3.2. Диссоциация карбонатов.....	197
4.4. Теплообмен в слое спекаемой агломерационной шихты.....	204
РАЗДЕЛ 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АГЛОМЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ.....	213
5.1. Общая схема окислительно-восстановительных процессов.....	213
5.2. Термодинамический анализ окислительно-восстановительных реакций для условий агломерационного процесса.....	217
5.3. Оценка степени развития восстановительных реакций при агломерации руд.....	223
5.4. Развитие окислительно-восстановительных процессов при агломерации.....	227
5.5. Поведение примесей в процессе агломерации.....	233
РАЗДЕЛ 6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОКУСКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ.....	241
6.1. Понятия и термины в теории спекания.....	241
6.2. Спекание в твердой фазе.....	245
6.2.1. Физико-химические процессы при агломерации и обжиге окатышей.....	245
6.2.2. Возможные механизмы переноса вещества в область контакта.....	246
6.2.3. Рекристаллизация.....	249
6.2.4. Реакции в твердых фазах в процессах окускования железорудного сырья.....	251

6.3. Спекание в присутствии расплава.....	261
6.3.1. Основные элементы теории оксидных расплавов.....	262
6.3.2. Смачивание.....	265
6.3.3. Спекание в присутствии расплава.....	266
6.4. Закономерности слоевого обжига железорудных офлюсованных окатышей.....	284
6.4.1. Кинетические закономерности спекания при обжиге железорудных окатышей.....	291
6.4.2. Фазовые и химические превращения при спекании офлюсованных шихт.....	293
<b>РАЗДЕЛ 7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ</b>	
<b>ОФЛЮСОВАННОГО АГЛОМЕРАТА.....</b>	<b>297</b>
7.1. Факторы прочности агломерата.....	297
7.2. Изменение факторов физической структуры агломерата с увеличением его основности.....	300
7.3. Прочность вещественной массы агломерата.....	302
7.4. Многофазность структуры и внутренние напряжения в агломерате.....	304
7.5. Образование и стабилизация двухкальциевого силиката в структуре агломерата.....	306
7.5.1. Особенности образования химических соединений при спекании офлюсованных железорудных шихт.....	306
7.5.2. Полиморфизм двухкальциевого силиката.....	308
7.5.3. Методы предотвращения полиморфизма двухкальциевого силиката.....	309
7.6. Блочная структура агломерата.....	312
7.7. Ферритный агломерат. Ферритная смесь, способ ее приготовления и использования в агломерационном процессе.....	316
7.8. Ферритообразование в процессе агломерации.....	328
7.9. Минералогический состав и конечная структура агломерата.....	332
7.9.1. Неофлюсованный агломерат.....	332
7.9.2. Офлюсованный агломерат.....	337



РАЗДЕЛ 8. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ.....	343
8.1. Особенности тепловых схем обжиговых машин для производства окатышей.....	343
8.2. Характеристика компонентов шихты для производства окатышей.....	347
8.2.1. Железорудные концентраты.....	348
8.2.2. Флюсы.....	349
8.2.3. Связующие добавки.....	349
8.2.4. Другие добавки.....	354
8.3. Сушка окатышей.....	355
8.4. Закономерности окисления окатышей.....	363
8.4.1. Кинетика окисления окатышей в изотермическом режиме.....	363
8.4.2. Кинетика окисления окатышей в неизотермическом режиме.....	367
8.4.3. Особенности процессов окисления оксидов железа при обжиге окатышей.....	377
8.5. Твердофазные реакции при обжиге окатышей.....	382
8.6. Формирование прочности окатышей.....	387
8.6.1. Влияние температуры обжига на прочность окатышей и их физическую структуру.....	388
8.6.2. Влияние содержания ферритной смеси в шихте на физическую структуру обожженных окатышей и их прочность.....	393
8.6.3. Минералогический анализ окатышей, полученных из шихт с ферритной смесью и его связь с прочностью.....	398
8.7. Управление обжигом окатышей.....	402
8.7.1. Основные положения модели.....	403
8.7.2. Базовые уравнения модели.....	404
8.7.3. Подмодель окисления магнетита.....	406
8.7.4. Подмодель диссоциации известняка.....	408
8.7.5. Подмодель окисления углерода.....	410
8.7.6. Моделирование качества окатышей.....	414

8.7.7. Определение производительности обжиговой машины.....	414
8.7.8.Использование модели для управления обжигом окатышей.....	415
<b>РАЗДЕЛ 9. БЕЗОБЖИГОВЫЕ СПОСОБЫ ОКУСКОВАНИЯ.....</b>	<b>420</b>
9.1. Особенности безобжигового окускования.....	420
9.2. Общие сведения о вяжущих.....	421
9.3. Теоретические основы низкотемпературного упрочнения окатышей и брикетов на цементной связке.....	422
9.3.1. Характеристика компонентов шихт для производства окатышей и брикетов.....	422
9.3.2. Химико-минералогическая характеристика цемента.....	422
9.3.3. Железосодержащие материалы.....	424
9.3.4. Сущность процесса гидратации.....	425
9.3.5. Свойства цементного камня.....	430
9.3.6. Особенности окускования с цементными связками.....	433
9.4. Брикетирование.....	434
9.4.1. Брикетирование методом вибропрессования.....	435
9.4.2. Брикетирование в валковых прессах.....	439
9.5 Автоклавные методы.....	441
9.6 Метод карбонизации.....	443
<b>РАЗДЕЛ 10. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ С ДОБАВКОЙ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА И СВЯЗАННЫЕ С ЭТИМ ИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....</b>	<b>444</b>
10.1. Физико-химическая модель обжига железорудных окатышей из шихт с добавкой твердого топлива.....	444
10.2. Теплопередача при обжиге окатышей с добавкой твердого топлива.....	448
10.3. Получение окатышей с вюститно-магнетитовой структурой.....	453
10.4. Теоретические основы получения самовосстанавливающихся железорудных офлюсованных окатышей и их использование в доменной плавке.....	458
10.4.1. Анализ восстановительных процессов в верхней части шахты доменной печи.....	458

10.4.2. Теоретические и технологические основы получения самовосстанавливающихся окатышей обжигом рудоугольных окатышей.....	460
10.4.3. Результаты опытных доменных плавов с самовосстанавливающимися окатышами.....	464
10.4.4. Теоретические и технологические основы получения самовосстанавливающихся окатышей на холодной связке..	465
10.5. Результаты работы доменной печей с использованием самовосстанавливающихся окатышей на холодной связке.....	472
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	475



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Оценить сущность процессов, протекающих при окусковании железных руд, невозможно без использования современных знаний в области физической химии, кристаллографии, физики твёрдого тела, газодинамики, теплофизики и других фундаментальных дисциплин.

Значительные достижения металлургической науки обусловлены использованием современных методов исследования, позволивших значительно улучшить представления о процессах при получении офлюсованного агломерата, железорудных окатышей, низкотемпературного упрочнения и создать на основе этого эффективные технологические приёмы для получения принципиально новых качественных характеристик окускованного сырья.

Процесс окускования из вспомогательного превратился в самостоятельную отрасль металлургии во многом определяющую эффективность доменной плавки. Это подтверждается тем, что свыше 95 % железорудного сырья подаётся в доменные печи не в естественном, а в окускованном виде.

Улучшение качества окускованного железорудного сырья, а также рост технико-экономических показателей фабрик окускования – важная народно-хозяйственная задача, и решить её можно, лишь владея секретами процессов, протекающих при окусковании. Это позволит пояснить не только то, что наблюдается, но и прогнозировать возможности тех или иных технических решений в производственной практике.

В книге обобщены результаты выполненных ранее исследований по теории и практике процессов окускования железорудных материалов, излагавшихся в предыдущих книгах, а также включены новые научные разработки полученные авторами за последние 20 лет.

Методика изложения и содержание предлагаемого учебного пособия основаны на многолетнем опыте преподавания специальных дисциплин на кафедре металлургии чугуна Национальной металлургической академии Украины (г. Днепропетровск) и соответствует программе учебной дисциплины «Теоретические основы производства окускованного сырья» (направление «Металлургия»).

Разделы 1, 6, 7, 10 написаны д.т.н., проф. Ковалевым Д.А. и к.т.н., доц. Крикуновым Б.П., разделы 4, 5, 9 – д.т.н., проф. Иващенко В.П. и д.т.н., проф. Ванюковой Н.Д., разделы 2, 3, 8 – к.т.н., доц. Ягольников М.В. и к.т.н., доц. Бойко М.Н.

Авторы будут признательны читателям за замечания по содержанию и методике изложения материала.

# РАЗДЕЛ 1

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИЯХ ПОДГОТОВКИ И ОКУСКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

### 1.1 Общая характеристика металлургического сырья и топлива

#### 1.1.1 Составляющие металлургического сырья

Железной рудой называют горную породу, которая имеет такое содержание железа, при котором его экономически целесообразно добывать при современном уровне развития техники и учете всех расходов на возобновление окружающей среды. Вышеизложенное о железной руде относится и к нерудным материалам, которые используются при производстве металла, — это флюсы (плавни) и топливо.

С развитием производства чугуна и стали, то есть с расширением объемов их использования и интенсификацией доменного и сталеплавильного процессов, осложнялась и дорожала подготовка сырья и топлива. Сначала использовались только богатые руды, известняки и коксующийся уголь. Потом постепенно началось использование и бедных полезных ископаемых: их не только измельчали и сортировали по классам крупности, но и обогащали. Очевидно, что для нормального развития черной металлургии необходимо, чтобы расходы на подготовку сырья и топлива были меньше от получаемой экономии в доменном и сталеплавильном производствах.

#### 1.1.2 Классификация железных руд

В связи с отсутствием международной номенклатуры железисто-кремнеземных и других железистых пород и их метаморфизированных эквивалентов, к которым относятся бедные железные руды, необходимо рассмотреть термины, которыми пользуются при изучении вещественного состава обогащаемых руд в различных странах.

В Америке и Австралии для полосатых железисто-кремнеземных пород осадочного происхождения применяют термин *«железистая формация»*. Термин *«джеспилит»* впервые употребили для обозначения окисленных фракций железистой формации озера Верхнего, в которых кремнезем представлен яшмой. Термин *«железистый роговик»* в отличие от термина *«джеспилит»* используют для силикатных железисто-кремнеземных



грубослоенных пород с тонкозернистым кварцем-роговиком.

*Итабирит* — бразильский термин, который широко применяется там, где окисленные фракции железистой формации метаморфизированы так, что отдельные кристаллы в породах могут быть макроскопически разрознены.

*Таконит* — глубоко метаморфизированная крупнозернистая порода, которая содержит в отличие от итабирита вместе с кварцем и оксидами железа также силикаты и карбонаты и является синонимом силикатного железистого кварцита. Однако, некоторые американские и канадские геологи таконит и итабирит отождествляют.

*Полосатый гематитовый кварцит* — термин, распространенный в Индии, Австралии и других странах для обозначения окисленной фракции железистой формации. Часть материала является эквивалентом итабирита. Другая часть — эквивалент джеспилитам.

Под термином «*железистые кварциты*» понимают бедную железистую породу, которая имеет полосатую текстуру, нерудная часть которой представлена преимущественно кварцем.

Характеристика минералов железистых руд приведена в табл. 1.1 По подавляющему рудному минералу бедные железные руды распределяются на магнетитовые, гематитовые, сидеритовые, гидрооксидные и силикатные.

Первичные минералы испытывают геологические изменения (метаморфизм, окисление и др.), в результате чего из них образуются вторичные минералы в виде непрерывных рядов, например, магнетит-гематит, сидерит-гидрооксиды и др. Деление руд на типы является условным и указывает только на подавляющую часть того или другого минерала в данном типе руд. Более детальная классификация может быть проведена на основании минерального состава руд, в зависимости от которого в каждом типе руд выделяют ряд основных разновидностей (табл. 1.2).

Критерием деления руд на минеральные разновидности может быть содержание промышленных минералов в них, к которым относятся магнетит, гематит (мартит), сидерит, гидрооксиды, железорудные силикатные минералы.

В этом случае тип железной руды будет иметь название минерала, с которым связано наибольшее количество железа. Содержание железа в других минералах учитывается в виде префиксов к основному названию. Последовательность префиксов, принятая в геолого-минералогической терминологии, отображает растущее содержание этих минералов в руде.

Таблица 1.1

## Основные рудные, нерудные и сопутствующие минералы железных руд

Минералы	Символ	Химическая формула	Твердость по шкале Мооса, ед	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Гематит	Гм	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5-6,0	5,0-5,2
Гетит	Гт	FeOOH	4,5-5,5	4,0-4,4
Гидрогематит	Гд	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O(n<1)	4,5-6,5	4,5-5,3
Лепидокрекиит	Лд	FeOOH	4,0	4,1
Лимонит	Лм	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O(n>1)	2,0-4,0	3,3-4,0
Маггемит	Мг	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0-6,5	4,9-5,3
Магнетит	Мт	FeOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6-6,0	4,9-5,2
Магномагнетит	Мм	(Fe,Mg)OFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0-5,0	4,0-4,8
Якобсит	Як	(Fe,Mn)OFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Близкий к Мт	—
Мартит	Мр	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0-6,0	4,0-5,0
Сидерит	Сд	FeCO <sub>3</sub>	3,5-4,5	3,9
Титаномагнетит	Тм	—	6,0	—
Апатит	Ап	Ca(PO <sub>4</sub> ) FeCa	3,5	3,5
Гипс	Гп	CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	1,2-2,0	2,3-2,4
Доломит	Дл	(Ca,Mg)CO <sub>3</sub>	3,4-3,5	2,8-2,9
Каолинит	Кл	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	—	—
Кальцит	Ка	CaCO <sub>3</sub>	3,0	2,6-2,8
Кварц	Кц	SiO <sub>2</sub>	7,0	2,85
Пироксен	ПС	Сложные метасиликаты	4,5-7,0	2,8-3,77
Полевые шпаты	Шп	Изоморфные смеси солей	—	2,54-3,54
Ильменит	Ил	FeTiO <sub>3</sub>	5,6	4,5-5,5
Пирит	Пт	FeS <sub>2</sub>	6,0	5,0
Халькопирит	Хт	CuFeS <sub>2</sub>	6,0	4,6
Пиротин	Пн	Fe1-xS	4,0	4,5
Епидот	Ет	Ca(AlOH)(AlFe) <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	6,0-7,0	3,25
Хлориты	Хл	Сложные алюмосиликаты	1,5-3,0	2,6-3,4

Содержание минералов, составляющих название разновидности, для сокращения терминов необходимо ограничить конкретной величиной. Эту величину принимают равной приблизительно 10 %. Например, руды с содержанием 30% магнетита (Мт), 15 % гематита (Гм), 10% железистых силикатов и 2 % сидерита (Сд) должны быть отнесенные к разновидности гематито-магнетита.

### 1.1.3 Вкрапленность минералов

Размер и характер взаимного прорастивания кристаллов рудных и нерудных минералов в руде определяют необходимую степень ее помола и

показатель энергоемкости процесса обогащения. Особенностью магнетитовых и гематитовых руд является их тонкая полосатость, которая выражена в чередовании рудных, нерудных и смешанных слоев. Полосатость выражает структуру руд, обуславливает разную степень перекристаллизации и сопровождается изменением минерального состава, крупности зерен и агрегатов.

Таблица 1.2

Классификация железных руд по минеральному составу

Типы руд	Группа разновидностей	Основные разновидности
Магнетитовый	Магнетитовые кварциты	Гематитовые (Гм), мартитовые (Мр), лимонитовые (Лм), сидеритовые (Сд), силикатные (Сл)
	Магнетит	Амфиболовые (Ам), скаполитовые (Ск), эпидотовые (Эп), хлоритовые (Хл), пироксеновые (Пс), гранатовые (Гр), кальцитовые (Ка)
	Магномагнетитовые (магнезиоферритовые)	Форстеритовые (Фр), апатитовые (Ап), кальцитовые (Ка), штафелитовые (Шт)
	Титаномангнетитовые	Пироксеновые (Пс), ильменитовые (Ил), верлитовые россыпи
Гематитовый	Собственно гематитовые	Слюдковые, лимонитовые (Лм), магнетитовые (Мт), сидеритовые (Сд), спекуляритовые, итабиритовые
	Мартитовые	Гематитовые (Гм), магнетитовые (Мт), сидеритовые (Сд)
Бурожелезняковый	Оолитовый	Коричневые, сидеритовые (Сд)
	Конгломератные	Лютеритные, табачные, глинистые
	Охристые	Глинистые, обохренные, порошковые
Сидеритовый	Собственно сидеритовый	Пиритные (Пр), оолитовые, кремнистые, магнетитовые (Мт)
	Сидеритоплезитовые	Пистомезитовые
Силикатный	Шамозитовый	Сидеритовые (Сд), оолитовые
	Тюрингитовые	Магнетитовые (Мт), сидеритовые (Сд)

Мощность полос колеблется в границах от 0,1-2 мм (микрослои) до

десятков миллиметров. Структура слоев характеризуется крупностью вкрапления рудных и нерудных зерен, их сростков и агрегатов, а также делением рудных минералов в слоях. Средние размеры рудных зерен и агрегатов приведены в табл. 1.3.

Общей закономерностью структуры руд является постепенное увеличение вкрапленности минералов от пылевидной к сплошной при повышении содержания железа в слоях. Нерудная вкрапленность в рудных слоях, как правило, отличается малыми размерами отдельных вкраплений, иногда меньше 0,02 мм. Изучение бедных руд магнетита указывает на постоянное присутствие нерудных вкраплений в рудных слоях и рудных вкраплений в нерудных слоях. Рудная вкрапленность в нерудных слоях как правило крупнее, чем нерудная в рудных.

Бурожелезняковые руды имеют оолитовую структуру. Оолиты обычно достигают размера 3 мм и больше. Необходимость раскрытия руд возникает в случае обогащения сцементированных руд.

Основным параметром вкрапленности минералов в рудах принят размер их зерен и агрегатов в массиве. Но размер зерен не учитывает их конфигурацию, так как определяется под микроскопом в одной плоскости среза, потому он условен. Наиболее полно вкрапленность минералов характеризуется ситовым составом и удельной поверхностью рудных и нерудных зерен в их естественном виде. В этом случае есть возможность достаточно точно определить параметры вкрапленности минералов.

Таблица 1.3

Размеры рудных зерен и их агрегатов в железных рудах

Типы вкрапленных железных руд	Слои	Размеры, мм	
		Зерна	Агрегаты
Магнетит	Рудные	0,1	0,32
	Смешанные	0,03	0,08
	Нерудные	0,02	0,07
Гематит (окисленные кварциты)	Рудные	0,1	0,59
	Смешанные	0,04	0,1
	Нерудные	0,05	0,09
Гематит (джеспилиты)	Рудные	0,06	0,36
	Смешанные	0,03	0,1
	Нерудные	0,05	0,07

### 1.1.4 Физические свойства руд

К физическим свойствам руд, которые влияют на показатели их разрушения при измельчении и помоле для раскрытия рудных минералов, относятся плотность, пористость, прочность, хрупкость, вязкость и др.

Насыпная масса, угол естественного откоса и коэффициент внутреннего трения зависят от плотности, гранулометрического состава и влияют на конструкцию бункеров и типы питательных устройств. (табл. 1.4)

Между плотностью и содержанием железа в руде есть прямая, достаточно точная, зависимость, которая обусловлена соотношением рудных и нерудных минералов (по Н.Н. Бережному).

$$P_i = 4.55 \cdot 10^{-2} \cdot [Fe] + 1.81 \pm 0.3 \quad (1.1)$$

Пористость руд зависит от их происхождения и условий образования, то есть от типа руд. Она может меняться от 3 до 30 %. Увеличение пористости уменьшает, как правило, прочность руд. Насыпная масса руды зависит от удельной массы и гранулометрического состава, и соотношения крупных и мелких классов. Кусковая руда с равномерной характеристикой гранулометрического состава укладывается в слой со свободным объемом 20-30 %.

Таблица 1.4

Физические свойства руд

Свойства	Руды				
	Магнетит	Скарно-магнетит	Магно-магнетит	Титано-магнетит	Бедный гематит
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	3100-4500	3300-3800	3400-4000	3100-4600	3000-3800
Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup>	3000-3500	3100-3400	3250-4600	3000-3600	2800-3400
Пористость %	7-12	20-25	5-15	8-20	8,6-18
Коэффициент прочности, ед	15-18	14-18	8-10	10-11	8-16
Граница прочности на сжатие, Па•10 <sup>7</sup>	4-10	4-16	4-10	5,9-15	3-12

Большое влияние на раскрытие руд оказывают микротвердость и хрупкость составляющих руду минералов. Обобщающим параметром,

характеризующим способность руды к разрушению, являются измельчаемость руды. Она определяется опытным путем и учитывает практически все типы прочности руды.

### 1.1.5 Химический состав железных руд

Главным свойством, которое определяет металлургическую ценность железной руды, является *содержание железа*. По этому свойству железные руды делятся на очень богатые (больше 65 % Fe), богатые (60-65 % Fe), средние (45-60 % Fe и бедные (меньше 45 % Fe).

В практике доменного производства считается, что уменьшение содержания железа в шихте на 1 % (абс.) приводит к увеличению удельных расходов кокса на 2,5—3 % и приблизительно к такому же снижению производительности доменной печи.

Ранее использовали в доменном производстве агломерационные руды с содержанием железа 52-54% и кремнезема 16-18%, концентраты — с содержанием железа 63-65 % и кремнезема 5-12 %, что очень невыгодно экономически и вредно для природы. Дефицит кокса вынуждает повышать содержание железа в сырье.

За рубежом железорудное сырье с содержанием кремнезема больше 5 % и соответственно железа меньше 67-68 % неконкурентоспособно. Все шире распространяется производство концентратов для внедоменного получения металла — для металлизации с содержанием железа больше 69-70 % и кремнезема меньше 2-3 %, а также для изготовления металлических порошков— содержание железа больше 71 % и шлакообразующих оксидов меньше 1-0,2 %.

Состав пустой породы влияет на металлургическую ценность железных руд через *основность* ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) : ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), то есть отношение суммы основных оксидов к сумме кислых. Чем ближе оно к основности доменного шлака, тем большая ценность руды, потому что уменьшается расход флюса и соответственно выход шлака, что обуславливает экономию кокса и повышение производительности доменной печи.

Качество железной руды зависит также от отношения содержания кремнезема и глинозема в пустой породе — *глиноземного модуля*. Наиболее текучим является шлак, в котором содержится 10-15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Такому содержанию глинозема отвечает отношение в руде  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 - 4$ . При

меньшем их отношении образуются шлаки с повышенным содержанием глинозема, что приведет к росту их вязкости. Чтобы такие шлаки свободно выпускать из доменной печи, необходимо их перегревать, то есть перерасходовать кокс.

При оценке состава пустой породы руд необходимо иметь в виду, что при обогащении может изменяться соотношение между содержанием основных и кислых оксидов.

**Вредные примеси** снижают качество руды. Во время доменной плавки небольшое количество серы возгоняется и удаляется с колошниковым газом, но основная ее масса распределяется между чугуном и шлаком. В шлак переходит больше серы при повышении его основности и увеличении его количества. В конечном результате при этом увеличиваются удельные расходы кокса и пропорционально уменьшается производительность доменной печи. Известно, что при уменьшении содержания серы в рудной части доменной шихты на 0,1 % (абс.) удельный расход кокса сокращается на 2 %, расходы флюса — на 6-7 % и соответственно повышается производительность печи на 2,5-3 %. Согласно действующих кондиций максимальное содержание серы в руде, которая предназначается для доменной плавки, ограничено величиной 0,2-0,3 %. Но если перед использованием руды агломерируют, в результате чего значительная часть исходной серы выгорает (70—90 %), то есть для промышленной переработки возможно использовать железные руды с содержанием серы 2-2,5 %.

Мышьяк во время агломерации удаляется из руды всего на 30-50 %. Содержание его в руде не должно превышать 0,1-0,2 % даже в рудах, которые направляются на окускование термическими способами.

Фосфор при агломерации и обжиге окатышей из руды не удаляется. В доменной печи он полностью переходит в чугун.

Приблизительные допустимые нормы других вредных примесей в агломератах, предназначенных для выплавки перепельного чугуна: 0,07-0,1 % As, 0,1 % цинка, 0,015 % свинца. 0,08 % олова, 0,02 % меди, 16%  $\text{TiO}_2$ .

**Полезными примесями** в рудах, которые улучшают свойства сталей, является марганец, никель и ванадий. Достаточное их содержание в руде делает возможным промышленное их использование даже при уменьшенном содержании железа.



### 1.1.6 Марганцевые и хромовые руды, флюсы

Марганцевые и хромовые руды принято относить к сырьевым материалам черной металлургии, что обусловлено их широким использованием.

Марганцевую руду дозируют в доменную или агломерацию шихту для уменьшения содержания серы в чугунах. Ферромарганец для раскисления и легирования стали выплавляется в электропечах. Марганец повышает износостойкость стали. Хром в виде ферросплавов, выплавленных в электропечах, используется для легирования стали, чтобы она была жаростойкой и более крепкой.

В зависимости от типа марганцевого минерала руды распределяются на:

1. **Оксидные** — марганец в них в виде оксидов — *пиролюзита* ( $\text{MnO}_2$ ), *браунита* ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), *псиломелана* ( $\text{MnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), *гаусманита* ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), *манганита* ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).
2. **Карбонатные** — марганец в них в виде *родохрозита* ( $\text{MnCO}_3$ ).
3. **Силикатные**, которые содержат *родонит* ( $\text{MnSiO}_3$ ).
4. **Окисленные** — продукт окисления карбонатных и силикатных руд.

Содержание марганца в минералах изменяется в пределах 41,9-72,1 %, а в рудах редко превышает 45 %. Пустая порода, как правило, представлена кремнеземом. При одинаковом содержании марганца преимущество имеют карбонатные руды, в пустой породе которых больше содержание основных оксидов. Специфические требования к марганцевым рудам в том, что при выплавке высококачественных марок ферромарганца ограничивают содержание в них фосфора (не больше 0,2 %) и железа. Последнее связано с тем, что при плавке в первую очередь восстанавливается железо, и при его повышенной концентрации в руде не достигается необходимое (около 80 %) содержание марганца в сплаве. Обычно для выплавки ферромарганца используют руды и концентраты, агломераты и окатыши, в которых отношение  $\text{Mn}:\text{Fe}$  больше или равняется 6:10.

Минералы с участием хрома образуют систему твердых растворов неуставившегося состава с общей формулой  $(\text{MgFe})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ . Она состоит приблизительно из 20 минералов и их разновидностей. Главные минералы группы хромшпинели или хромшпинелиды — магнохромит  $(\text{MgFe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ , хромпикотит  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ . Хромовые руды — хромиты бывают с разным содержанием хромшпинелидов, которое равняется: в

крупновкрапленных рудах 50-80 %, во вкрапленных — 30-50 % и в мелко вкрапленных — 10-30 %. Приблизительный состав хромовых руд (в % массовых): 10,5-62  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 4-34  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1-18  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 7-24  $\text{FeO}$ ; 10,5-33  $\text{MgO}$ ; 0,4-27,0  $\text{SiO}_2$ .

По промышленному использованию хромиты разделяют на металлургические, огнеупорные и химические. Некондиционные хромиты обогащают гравитационно-флотационным методом при извлечении хрома 80-95 %.

Добывают богатую руду с содержанием хрома не меньше 50 %, а бедную с содержанием хрома не меньше 40 %, обогащают до его содержания в концентрате равному содержанию в богатей руде. Отгружают хромовое сырье классами крупности 10-80 (100) мм, 80(100)-300 мм, +10 мм и 0-300 мм. Ферросплавные заводы используют руду и концентраты крупностью 10-80 (100) мм. Более крупные руды измельчают. В изготовлении огнеупоров используется главным образом класс 0,5-3 мм. Около 50 % класса 0,0-0,5 мм практически идет в отходы.

**Флюсы** являются обязательными компонентами выплавки металла. Главное их назначение — это снижать температуру плавления оксидов пустой породы руд, золы кокса, каждый из которых отдельно имеет более высокую температуру плавления, чем средние температуры в горне доменной печи, и равняется, °C:  $\text{SiO}_2 = 1710$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2040$ ,  $\text{CaO} = 2570$ ,  $\text{MgO} = 2800$ . Кроме того, добавкой флюсов корректируют химический состав шлаков таким образом, чтобы увеличить или, напротив, уменьшить переход в чугун или сталь отдельных элементов (кремния, марганца, серы и др.).

Выбор флюса основывается на том, что при смешивании оксидов с противоположными химическими свойствами существенно снижается температура плавления смеси. Так как в большинстве случаев пустая порода в рудах кислая (кремнеземистая) более распространены основные флюсы — известняк или доломит (доломитизированный известняк). Они состоят из — кальцита  $\text{CaCO}_3$  и доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Доломитизованный известняк — это смесь кальцита и доломита в разных пропорциях.

В зависимости от происхождения известняки встречаются в виде плотных, крепких, кристаллических разновидностей и в виде мягких с малым насыпным весом ракушников и мела. Кристаллические известняки имеют насыпную массу 2200-2600  $\text{кг/м}^3$  и прочность до 2000  $\text{кг/см}^2$ . Насыпная масса и

прочность ракушников соответственно равняются 1300-1400 кг/м<sup>3</sup> и 100-250 кг/см<sup>2</sup>.

Наличие в известняках кремнезема и глинозема нежелательно, потому что они уменьшают в шихте содержание основных оксидов и нуждаются в дополнительных расходах основных оксидов на свое ошлакование. Поэтому металлургическими известняками считаются только те, которые имеют содержание основных оксидов (CaO и MgO) не менее 52 % и не растворимого остатка (SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) — не более 2 %. Месторождений и запасов известняка с химическим составом, который удовлетворяет требованиям металлургии, достаточно без обогащения. Подготовка известняка к использованию заключается в измельчении, а иногда в промывке и классификации.

На фабриках окучивания — при агломерации или для производства окатышей — известняк измельчают до необходимой крупности соответственно 3—0 мм и менее 0,1 мм. В естественном виде кусковой известняк крупностью 100(80)-40 мм в доменную печь подают только для корректировки основности шлака. Из крупнокусового известняка 40-100 мм получают известь в шахтных печах, из мелкокусового — 20-0 мм — во вращающихся печах и из мелкого 5(3) - 0 мм — в печах «кипящего слоя».

Известь используют для приготовления известкового молока и обработки им ковшей, а так же для укрепления комочков шихты для агломерации и сырых окатышей вместо бентонитовой глины.

Черная металлургия Украины использует главным образом известняки месторождений Донбасса и частично месторождений Крыма.

*Еленовское месторождение* находится в 35 км. от г. Донецка. По химическому составу известняки представлены нормальными, в основном, и доломитизованными. Среди последних выделяются малофосфористые разновидности с содержанием фосфора ниже 0,005 %.

*Новотроицкое месторождение* по всем показателям аналогичное Еленовскому месторождению.

*Каракубское месторождение* по условиям залегания аналогично вышеописанным месторождениям, а по химическому составу качество известняка лучше.

*Балаклавская группа месторождений* находится в западной части г. Балаклава и на расстоянии 16 км от г. Севастополя.

*Камыш-бурунское месторождение* находится в 20 км юго-западнее г. Керчи и граничит с одноименным железорудным месторождением. По химическому составу крымские месторождения уступают донецким — у них больше содержание нерастворимого остатка.

### **1.1.7 Топливо**

Основным топливом доменной плавки является кокс. Крепкий, хорошо спеченный кокс получают только из некоторых разновидностей угля — коксующегося и жирного. В каждом угольном бассейне есть все разновидности углей, которые различаются по степени химического метаморфизма. В донецком бассейне марки угля соответственно их зрелости классифицируются в такой ряд: длиннопламенные (Д), газовые (Г), жирные (Ж), коксующиеся (К), отощенные спекающиеся (ОС), тощие (Т), антрацит (А).

Содержание углерода в горючий массе угля зависит от степени метаморфизма. Самый молодой уголь — длиннопламенный — имеет содержание углерода 76-79 %, а самый старый антрацит — 93-95 %.

Включениями в угле бывают разные минералы: кварц, глинистые минералы, пирит, глинозем, кальцит и др. Общее содержание минеральных компонентов характеризует зольность угля. Минеральные примеси в угле бывают свободные и связанные. Последние труднее всего удаляются при обогащении.

Зольность угля изменяется в широких пределах и не зависит от степени их метаморфизма. Зола в угле должно быть по возможности меньше, потому что она уменьшает его теплотворную способность. Еще более вредной для окружающей среды примесью в угле, чем зола, является сера.

Сера в угле бывает органической — это составная часть микроорганизмов, и минеральной — это пирит и частично сульфатные соединения —  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Содержание органической серы колеблется в пределах 0,3-1,2 %, сульфатной — не превышает 0,15 %. Содержание серы зависит от условий среды, в которой накапливался угольный пласт: в угле Донбасса оно достигает 3-4 %.

Установлено, что спекающейся уголь Донбасса теряет серу при нагревании тем более, чем больший выход летучих веществ. От общего содержания серы во время коксования теряется (%): для угля газового 50-60, жирного — 35-45, коксующегося — 25-35, тощего — 15-20.

В среднем для коксовой шихты степень обессеривания равняется 35-40 %, то есть в кокс переходит около 60-65 % серы угля. Если выход кокса составляет в среднем 77 %, то содержание серы в коксе будет равняться приблизительно 82 % от содержания серы в угле.

Фосфор в угле связан с минеральными примесями. Он почти полностью остается в коксе — температура коксования недостаточна для восстановления фосфорных соединений. Поэтому для производства малофосфорного кокса (0,1-0,015 % Р) нужно специально подбирать уголь. Содержание фосфора в угле Донецкого бассейна в среднем составляет 0,005-0,02 %.

В соответствии с элементарным составом органической массы определяется теплотворная способность горючих ископаемых. Она может быть рассчитана по формуле:

$$Q_{\text{низ}} = 81 \cdot C + 300 \cdot H - 26 \cdot (O - S) \text{ ккал / кг} \quad (1.2)$$

где С, Н, О, S — содержание углерода, водорода, кислорода и серы в органической массе.

Теплотворность горючих ископаемых в ряду от торфа к каменному углю средней степени метаморфизма растет по мере уменьшения содержания в них кислорода и увеличения содержания углерода, а затем от них к антрациту снижается от уменьшения содержания в них летучих (водорода) (табл. 1.5 и рис. 1.1).

Таблица 1.5

Химический состав горючих твердых ископаемых

Горючее	Влажность в естественном состоянии %	Содержание в сухой беззольной массе %			Выход летучих от горючей массы %
		Углерод С	Кислород О	Водород Н	
Дерево (типичный состав)	20	50	42,5	6	75
Торф	90	60	32	5,5	65
Уголь:					
Бурый	60-90	60-70	30-25	5	50
Каменный низкого степени метаморфизма	20-10	75-80	21-12	5	45
То же, среднего	8-6	80-90	12-5	5,3-4,5	40-18
То же, высокого	5-3	90-92	5-4	4,5-4	20-15
Антрацит	3	92-94	4-3	4-3	12-8
Графит	-	100	0	0	0

Пригодность углей для производства кокса оценивается их спекаемостью и коксуемостью. *Спекаемость угля* — это свойство размягчаться при нагревании без доступа воздуха, переходить в пластичное состояние в пределах температур 350-450°C и образовывать твердый спеченный кусок. Она определяется при коксовании угля в тигле в виде навески тонкомолотого порошка. Величина необходимого усилия для раздавливания характеризует степень спекаемости угля.

*Коксуемость* — это свойство угля при нагревании без доступа кислорода образовывать кокс. Коксуемость определяют методом лабораторного коксования в специальной установке с одновременной фиксацией разных эффектов — изменения объема угля, разницы температур размягчения и затвердевания угля, изменения температуры по высоте загрузки.

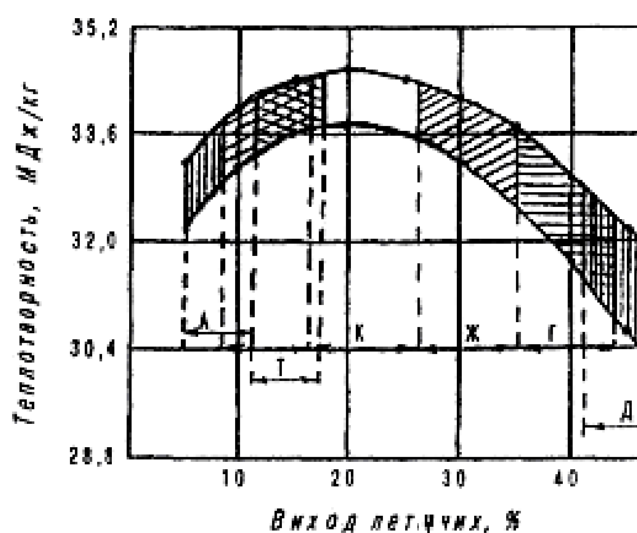


Рис. 1.1 - Изменение теплотворности угля по мере метаморфизма

Основными показателями промышленной классификации угля и антрацита приняты: для каменного угля — выход летучих веществ на горючую массу и спекаемость, выраженную толщиной пластичного слоя, для антрацита — выход летучих и низшую теплоту сгорания.

Антрацит классифицируется на две марки: собственно антрацит (А) с выходом летучих на горючую массу менее 0,22 м<sup>3</sup>/кг и теплотой сгорания 8350 ккал/кг и полуантрацит (ПА) с выходом летучих 0,22-0,23 м<sup>3</sup>/кг и теплотворностью более 8350 ккал/кг.

Каменный уголь распределяют на 10 технологических марок:

	Выход летучих на горючую массу %	Толщина пластичного слоя, мм	Характеристика коксового остатка
Тощий (Т)	9-17	0	Порошковый
Слабоспекающийся (СС)	11-32	0	-
Отощенный спекающийся (ОС)	15-28	До 6	Слабо спеченный
Коксовый второй (К2)	17-21	6-11	Спеченный
Коксовый (К)	24-33	12-18	Хорошо
Коксовый жирный (КЖ)	18-33	19-25	спеченный
Жирный (Ж)	27-35	8-20	Кусковой
Газовый жирный (ГЖ)	30-37	6-15	Слабо кусковой
Газовый (Г)	35-43	6-15	-
Длиннопламенный (Д)	Больше 37	До 6	Порошковый

Подготовка угля к коксованию состоит из технологических операций складирования, усреднения, грохочения, обеспыливания и дешламации, измельчения и обогащения в тяжелых суспензиях, отсадкой и флотацией.

Антрацит и энергетический уголь измельчают для добавок в агломерационную шихту, в окатыши и для сжигания в пылевидном состоянии в котлах электростанций.

Как **заменители металлургического кокса** широко используют природный и коксовый газы. *Природный газ* имеет содержание метана  $\text{CH}_4$  92-94 %, тяжелых углеводородов типа  $\text{C}_m\text{H}_n$  0,5-5 % и другие газы — углекислый, азот. Особенностью его использования является то, что он от месторождения идет под давлением, достаточным для вдувания через фурмы в доменную печь без специальных газодувок.

*Коксовый газ* имеет содержание 55-60 %  $\text{H}_2$ , 24-28 %  $\text{CH}_4$ , 6-8 %  $\text{CO}$ , 3-7 %  $\text{N}_2$ , 2-4 %  $\text{C}_m\text{H}_n$  и 2-4 %  $\text{CO}_2$ . Для вдувания его в доменную печь необходимы специальные компрессоры для повышения его давления до 0,4-0,5 МПа. Он нуждается в очистке от пыли, смолы и серы.

*Мазут* — это тяжелый остаток прямой перегонки и крекинга нефти. Горючая масса его имеет содержание 84-88 % С, 10-11 %  $\text{H}_2$ , 0,7-4 % S и 0,8 % ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ). Используемые мазуты имеют 0,3 % золы и 3-9 % влаги. В зависимости от вязкости мазуты распределяются на марки М-40, М-100, М-200. Температура их воспламенения 90-140°C. Подается мазут в доменную печь



через фурмы насосами.

*Пылевидное топливо* — это уголь, молотый до крупности, которая позволяет подавать его в доменную печь пневмотранспортом. Угольно-мазутная суспензия используется для уменьшения абразивного действия пыли и облегчения ее транспорта по трубам с помощью обычных мазутных насосов.

## **1.2 Разделение рудных и нерудных минералов**

### **1.2.1 Общие принципы процессов разделения и обогащения руды**

Существует два основных пути разделения измельченной руды: прямой — выделение в концентрат открытых рудных зерен по мере раскрытия руды; обратный — выделение раскрытого нерудного материала и получения концентратов в виде материала, который остается.

Выбор пути разделения зависит от минерального состава руды и поведения её сродков при разделении. Если сродки попадают в легкие и немагнитные фракции, то применяют прямой путь разделения. Если же они концентрируются в тяжелых и магнитных продуктах — обратный. Использование прямого пути разделения имеет преимущества потому, что при этом рудные зерна выделяются в готовые концентраты по мере их раскрытия и практически не переизмельчаются. Этот путь чаще всего используется при разделении крупновкрапленных руд с применением процессов гравитационного обогащения. При обратном пути разделения все рудные минералы измельчаются до конечной крупности, что приводит к необходимости применять более сильные магнитные поля для разделения, а иногда и терять часть рудных минералов со шламами. Обратный путь применяется обычно для тонко вкрапленных руд с использованием магнитной сепарации в сильном и слабом магнитных полях.

Флотационные методы применяются как для прямого, так и для обратного режимов разделения тонковкрапленных руд в зависимости от использованных реагентов. Вне зависимости от вкрапленности минералов для флотационного обогащения необходимо предварительное измельчение до крупности не менее 0,2 мм, при котором обеспечивается разделение минералов этим методом.

Конечной целью процесса обогащения является концентрация рудного минерала в готовом продукте, которая может быть принята как показатель

обогащения. Параметрами, определяющими значение этого показателя для заданного типа руд, является степень раскрытия руды и эффективность использования процессов обогащения.

### **1.2.2 Механизм разделения частиц в силовых полях**

Процесс разделения смеси минеральных зерен обусловливается действием второго закона термодинамики и требует расходов энергии, как и процесс смешивания. Для организации непрерывности процесса разделения минеральных частиц по их свойствам необходима организация их непрерывного движения в разных направлениях, то есть свойства минералов должны позволять изменять траекторию зерен в разной мере. Это значит, что величина взаимодействия минералов с силовым полем должна быть разной.

На зерна смеси, которая находится в несущем потоке жидкости или газа или на таком механическом устройстве (конвейерная резиновая лента), действуют разные силы: — гравитационная (сила тяжести), Архимедова (сила всплытия), инерционная (центростремительная, центробежная), прилипания (адгезии), магнитная или электромагнитная (электростатическая). Так как векторы результирующих сил двух частиц будут отличаться по величине и направлению, то скорости движения и траектории этих частиц также будут разными, что и приведет к их разделению и образованию потоков. Независимо от числа действующих сил, метод разделения-обогащения имеет название того взаимодействия частицы и поля, которая имеет подавляющее влияние на процесс разделения — магнитное, гравитационное, флотационное, классификационное обогащение.

Методы обогащения различают по основным физическим или физико-химическим свойствам минералов, которые используются для их разделения: плотности, магнитной восприимчивости, электропроводимости, смачиваемости (естественной или искусственной), радиоактивности, оптическим свойствам (блеск, цвет), растворимости и др. Больше всего распространены методы обогащения — гравитационный, флотационный, магнитный и электрический. Другие методы обогащения — специальные и комбинированные гораздо меньше распространенные, но их роль непрерывно растет в связи с ухудшением качества добываемого сырья прежде всего снижением содержания железа (табл. 1.6).

Технология обогащения сырья или топлива состоит из отдельных

технологических операций, в которых материал поддается механическому действию рабочих органов оборудования, изменяет свое физическое состояние и разделяется на продукты обогащения.

Таблица 1.6

Классификация методов, процессов и продуктов обогащения (основные понятия технологии)

Методы обогащения					
Гравитационные	Флотационные	Магнитные	Электрические	Специальные	Комбинированные
ПРОЦЕССЫ					
Промывка	Пенная флотация	Слабое поле	Электростатическая сепарация	Радиометрическая сепарация	Флотогравитация
Тяжелые среды	Пенная сепарация	Сильное поле	Коронарный разряд	По трению и форме зерен	Магнитогидродинамическая сепарация
Отсадка	Пленочная флотация	Высокоградиентная сепарация	Трибоэлектростатическая сепарация	Селективная флокуляция	
Наклонные плоскости	Масляная флотация	Магнитная флокуляция	Электростатическая сепарация в комбинированном поле	Химические и бактериальные	Магнитогидростатическая сепарация
Центробежные и криволинейные потоки					Пирогидрометалургические

В результате обогащения исходного сырья получают продукты с разным содержанием ценного компонента: концентрат (или несколько концентратов) и хвосты (отходы).

*Концентраты* — продукты, в которых сосредоточена основная масса ценного или ценных компонентов (минералов, металлов, элементов). Качество концентратов регламентируется по содержанию в них названных ценных

компонентов и содержанию балластных и вредных примесей, соответствующими техническими условиями (ТУ) или государственными стандартами (ДСТУ).

*Хвосты* (отходы) — продукты, в которые переходит большая часть пустой породы, вредных примесей и незначительная частица полезных компонентов. Качество хвостов (отходов) также регламентируется нормами допустимых потерь в них ценных компонентов и другими параметрами, связанными с условиями транспортировки хвостов, их складированием, рациональным использованием земельных угодий и охраны окружающей среды.

*Промежуточные продукты* (промпродукты) — механическая смесь сростков с раскрытыми зернами полезных компонентов и пустой породы. Они характеризуются более низким в сравнении с концентратами и более высокими по сравнению с хвостами содержанием ценных компонентов.

### 1.2.3 Технологические показатели обогащения

Технологические результаты обогащения минерального сырья, как и других технологических процессов, нельзя оценить каким либо одним показателем. К основным показателям, характеризующим технологию обогащения в целом, относят содержание полезного компонента в исходном сырье и продуктах обогащения, выход продуктов обогащения, степень извлечения компонента в продукты обогащения, степень концентрации полезного компонента и эффективность обогащения.

Содержание разных компонентов отражается буквами греческого алфавита: в исходном сырье —  $\alpha$  (альфа), в концентрате и промпродуктах —  $\beta$  (бета), в хвостах —  $\theta$  (тета) и выражается в процентах (%).

*Выход продукта* — показывает, какую часть массы перерабатываемой руды составляет полезный продукт обогащения. Выход любого продукта обогащения обозначается греческой буквой  $\gamma$  (гамма) и выражается в % или долях единицы. Суммарный выход продуктов обогащения равняется расходу исходной руды, который принимается за 100 %. Если при обогащении получают два продукта: концентрат с выходом  $\gamma_k$  и хвосты с выходом  $\gamma_{хв}$ , то можно записать уравнение баланса продуктов обогащения по выходам:

$$100 = \gamma_k + \gamma_{хв} \quad (1.3)$$

Аналогично записывается баланс ценного компонента:

$$100 \cdot \alpha = \gamma_{\kappa} \cdot \beta + \gamma_{x\theta} \cdot \theta \quad (1.4)$$

Если в процесс обогащения поступает смесь руд разного качества и получают несколько продуктов обогащения с выходами  $\gamma_i$  и содержанием  $\beta_i$  справедливое уравнение:

$$\sum \gamma_{исх} \cdot \alpha_{исх} = \sum \gamma_i \cdot \beta_i \quad (1.5)$$

Балансовые уравнения позволяют определить выход концентратов и хвостов по содержанию в них ценного компонента:

$$\gamma_{\kappa} = 100 \cdot [\alpha - \theta] / [\beta - \theta] \quad (1.6)$$

$$\gamma_{x\theta} = 100 \cdot [\beta - \alpha] / [\beta - \theta] \quad (1.7)$$

*Степень извлечения* — показатель, определяющий, какая часть массы ценного компонента перешла из исходной руды в концентрат или другой продукт обогащения. Степень извлечения обычно выражается в % или долях единицы и отражается греческой буквой  $\varepsilon$  (эпсилон).

Степень извлечения полезного компонента в продукт обогащения определяется по формуле:

$$\varepsilon_i = \gamma_i \cdot \frac{\beta_i}{\alpha_{исх}} \quad (1.8)$$

Степень извлечения в концентрат и хвосты соответственно равняется:

$$\varepsilon_{\kappa} = \frac{\gamma_{\kappa} \cdot \beta}{\alpha}; \quad \varepsilon_{x\theta} = \frac{\gamma_{x\theta} \cdot \theta}{\alpha} \quad (1.9)$$

*Степень сокращения* — показатель, определяющий во сколько раз масса полученного концентрата меньше массы исходной руды. Степень сокращения  $R$  показывает расход руды для получения 1 тонны концентрата. Принимая выход исходного материала за 100 % и зная выход концентрата  $\gamma_{\kappa}$ , получим:

$$R = \frac{100}{\gamma_{\kappa}} \quad (1.10)$$

*Степень концентрации* (степень обогащения) — показатель, который определяет, во сколько раз увеличилось содержание компонента в концентрате в сравнении с его содержанием в исходном материале:

$$K = \frac{\beta}{\alpha} \quad (1.11)$$

*Эффективность обогащения* — показатель, который характеризует совершенство разделительного процесса. Для оценки технологической эффективности процессов обогащения чаще всего используют формулу:

$$\eta = 100 \cdot \frac{\varepsilon_k - \gamma_k}{100 - \alpha_{\min}} \quad (1.12)$$

где  $\eta_k$  — технологическая эффективность обогащения %,

$\alpha_{\min}$  - содержание минерала, который изымается, в исходной руде %.

При других равных условиях, чем выше содержание ценного компонента в концентрате, больше его степень извлечения и показатели степени сокращения и концентрации, тем выше эффективность обогащения.

### **1.3 Разделение полезных ископаемых по крупности**

#### **1.3.1 Процесс разделение материалов по крупности**

Процессы разделения кускового материала, которым является полезное ископаемое после отделения от массива месторождения взрывом или любым инструментом, могут иметь самостоятельное значение как технологическая операция, которая дает готовый продукт, или быть вспомогательной технологической операцией, с помощью которой улучшают эффективность работы дробильного, мелющего или обогатительного оборудования. Разделение сыпучего материала на ряд продуктов - классов крупности, которые отличаются размерами кусков (зерен) осуществляют грохочением (рассеиванием) на просеивающих поверхностях с калиброванными отверстиями или щелями (колосниковые решетки, сита) или с помощью гидравлической или пневматической классификации.

При грохочении получают на каждом сите верхний (надрешетный) и нижний (подрешетный) продукты. В общем случае размеры наименьших кусков верхнего и наибольших кусков нижнего продуктов условно принимают равными размеру отверстий сита, через которое просеивается материал. При последовательном грохочении материала на “n” ситах получают “n+1” продуктов. В этом случае один из продуктов предыдущего просеивания является исходным материалом для последующего просева. Грохочение широко применяется на обогатительных фабриках, при производстве строительных материалов, в химической, металлургической и других отраслях промышленности.

На обогатительных фабриках грохочение используют в схемах дробления (помола) сырья для отделения готового по крупности материала от исходного, который поступает на дробление (помол), или для контроля крупности

измельченного продукта в замкнутых циклах дробления (помола). Гидравлическая классификация – это процесс разделения смеси мелких и тонких зерен на отдельные классы крупности. Он основывается на разнице в скоростях их падения в водной среде. Схема разделения материала по крупности при гидравлической классификации приведена на рисунке 1.2. В вертикальной трубе непрерывно движется вода снизу вверх. В середину трубы поступает смесь зерен разной крупности. Скорость падения зерен в неподвижной воде при других одинаковых условиях (плотности зерен и формы) будет зависеть только от их размеров - чем большие зерна, тем большая скорость их падения. При попадании в восходящий водный поток смесь разделяется на два продукта.

В реальных условиях частицы имеют разные не только размеры, но плотность и форму, которая отличается от сферической, поэтому закономерность деления частиц по крупности по продуктам разделения имеет более сложный характер.

Гидравлическая классификация применяется как самостоятельная конечная операция для отделения крупнозернистого материала от иловых (тонких, шламовых) частиц при промывке бурожелезняковых и марганцевых руд. Широкое применение гидравлическая классификация как самостоятельный процесс получила при промывке и подшихтовке кварцевых песков.

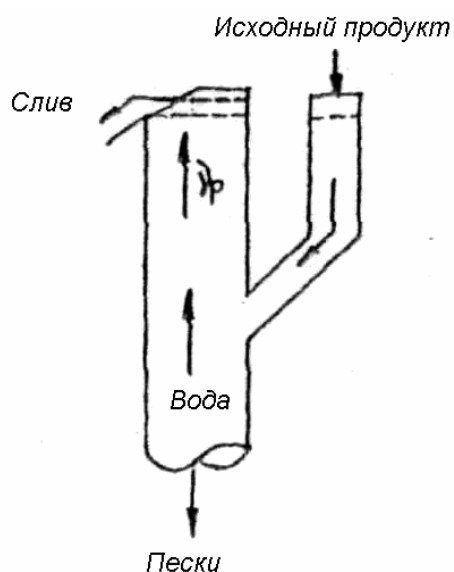


Рис. 1.2 - Схема разделения материала по крупности в восходящем потоке воды.



Как вспомогательная операция гидроклассификация чаще всего применяется в замкнутых циклах помола для выделения крупнозернистых частиц (песков) и возвращения их на доизмельчение, а также для обезшламливания молотой руды перед ее обогащением.

Крупность материала, который обрабатывается гидравлической классификацией, не превышает для руд 3—5 мм, для угля 10-13 мм

### 1.3.2 Определение гранулометрического состава материала

Реальные частицы имеют неправильную форму и для сравнительной оценки их размер целесообразно характеризовать одним параметром — диаметром куска (зерна). Для кусков кубической формы принимают длину ребра куба, для кусков сферической формы — диаметр шара, для кусков неправильной формы — среднее значение трех измерений: длины, ширины и толщины кусков.

Иногда для сравнительной оценки применяют эквивалентный диаметр шара, объем которого условно равняется объему частицы неправильной формы:

$$d_e = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot g}{\pi \cdot \rho}} \quad (1.13)$$

где  $d_e$  — эквивалентный диаметр частицы

$g$  и  $\rho$  — соответственно масса и плотность частицы.

Деление кусков (зерен) по классам крупности характеризует гранулометрический состав исходного сырья и продуктов обогащения. Для определения крупности отдельных проб применяют такие методы:

- ситовый анализ на стандартном наборе сит с размером отверстий больше 40 мкм
- седиментационный анализ материала по скорости падения частиц в воде для материалов крупностью 5 - 50 мкм
- микроскопический анализ — измерение размера частиц под микроскопом и классификация их на группы в узких границах отдельных размеров (для материалов крупностью 50 – 200 мкм).

Результаты ситового анализа представляют обычно в виде таблиц или графиков (табл. 1.7 и рис. 1.3). По виду кривой можно судить о преимущественном содержании крупных или мелких классов в исследуемом продукте: выпуклая кривая 1 (рис. 1.3) свидетельствует о том, что в этом продукте значительно больше крупных кусков, чем в продуктах, которые

характеризуются вогнутыми кривыми 2 и 3. По кривой суммарной характеристики можно также определить теоретический выход любого класса крупности при грохочении материала по заданному размеру. Например, при грохочении продуктов 1—3 (рис 1.3) на ситах с размером отверстий 15 мм теоретический выход надрешетного продукта составит: для 1 — 75 %, 2 — 30 %, 3—15%.

Таблица 1.7

Результаты ситового анализа

Класс, мм	Продукт 1		Продукт 2		Продукт 3	
	Выход класса					
	Частн ый	Суммарн ый	Частный	Суммар ный	Частный	Суммарн ый
+20	53	53	17	17	2	2
-20+10	29	82	24	41	10	12
-10+5	9	91	21	62	18	30
-5+2,5	5	96	15	77	20	50
22,5+1,3	2	98	10	87	22	72
-1,3+0	2	100	13	100	28	100
Выходной	100	-	100	-	100	-

При выполнении ситового анализа с получением большого количества классов и построении суммарных характеристик в широком диапазоне размеров отверстий сит отрезки на оси абсцисс на участке мелких классов получают очень малого размера, которые затрудняют построение графиков. Поэтому графики строят в системе координат с полулогарифмическими или логарифмическими шкалами — по осям откладывают логарифмы только размеров отверстий сит или также и логарифмы суммарных выходов классов. Построение гранулометрических характеристик в логарифмических координатах используют для изучения закономерностей распределения материалов по крупности.

Суммарные характеристики крупности, несмотря на их видимую разницу, можно описать аналитически уравнениями одного вида. Чаще всего для этого используют уравнение Розина-Рамлера:

$$R = 100 \cdot e^{-b \cdot d^n} \quad (1.14)$$

где  $R$  — суммарный выход класса крупнее чем  $d$  (остаток на сите) %,

$d$  — размер отверстий сита

$b$ ,  $n$  — параметры, которые зависят от свойств материала, — вязкий, пластичный, мягкий, твердый и др.

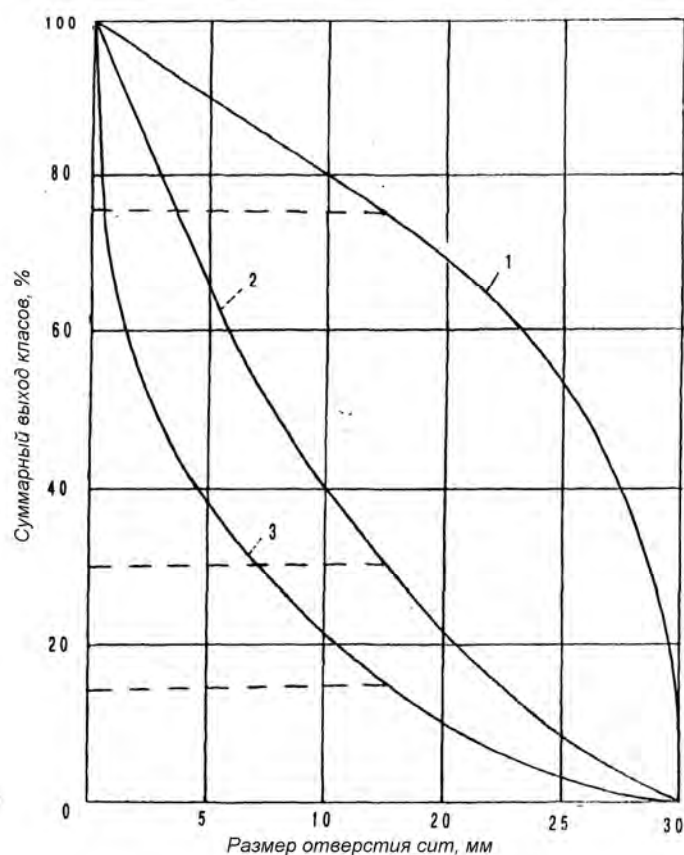


Рис. 1.3 - Гранулометрические характеристики

## 1.4 Общая характеристика методов обогащения полезных ископаемых

### 1.4.1 Гравитационные методы обогащения

Гравитационными процессами обогащения называют процессы, в которых разделение минеральных частиц, разных по плотности, размерам или форме, обусловлено разницей характера и скорости их движения в водной или воздушной среде под действием силы притяжения и сил сопротивления. К этим процессам относятся обогащение в тяжелых средах, отсадка, обогащение в струе воды, текущей по наклонной плоскости и центробежных потоках, промывка.

*Промывка* — процесс дезинтеграции (взрыхление, диспергирования) глинистого материала руды с одновременным отделением его от рудных частиц в виде глинистой суспензии (шлама) под действием воды и соответствующих

устройств.

Промывка достаточно широко применяется для обогащения сырья, в котором минеральные частицы не связаны взаимным прорастиванием, а сцементированы относительно мягким глинистым материалом. Промывка используется при обогащении железных и марганцевых руд, рассыпных месторождений цветных, редких и благородных металлов, каолинов, известняков, фосфоритов.

Промывка полезных ископаемых может быть самостоятельным процессом для выделения готового концентрата или подготовительным процессом, после которого промытая руда направляется на следующие стадии обогащения.

Промываемость руды ориентировочно можно оценить по удельной затрате электроэнергии на промывку, которая в зависимости от свойств руды изменяется от 0,25 до 1 (кВт•час) /т.

Бичевая промывочная машина (горизонтальная корытная промывка) состоит из трех параллельно размещенных отделений *А*, *Б*, *В* (рис. 1.4). Первые два отделения предназначены для дезинтеграции (протирки) руды, а третье – для промывки.

Протирка и промывка материала в бичевой машине осуществляется в противоход промывочной воде по отношению к направлению движения руды. Затрата воды на промывку составляет 2—4 м<sup>3</sup> на 1 т исходной руды.

Бичевые промывочные машины в основном применяются для промывки трудно промывных марганцевых руд (за рубежом применяют также для промывки отдельных типов глинистых бурожелезняковых руд). Производительность бичевой промывочной машины МПМ-3,2 на Марганецком ГОКе при промывке марганцевых руд Никопольского бассейна достигает 250 т/ч при затрате электроэнергии 0,3-0,5 (кВт•ч) /т исходной руды.

Преимуществом бичевых промывочных машин является простота запуска, большая производительность и наличие неподвижного слоя материала на дне ванны, который защищает днище ванны от износа. Недостатками таких машин является относительная сложность конструкции, повышенное измельчение рудных минералов и потеря их в сливе.

Регулирование работы бичевой промывочной машины осуществляется путем изменения числа бичей на валу, расхода воды на промывку, а также загрузкой отдельных классов крупности отдельно в разные отделения машины.

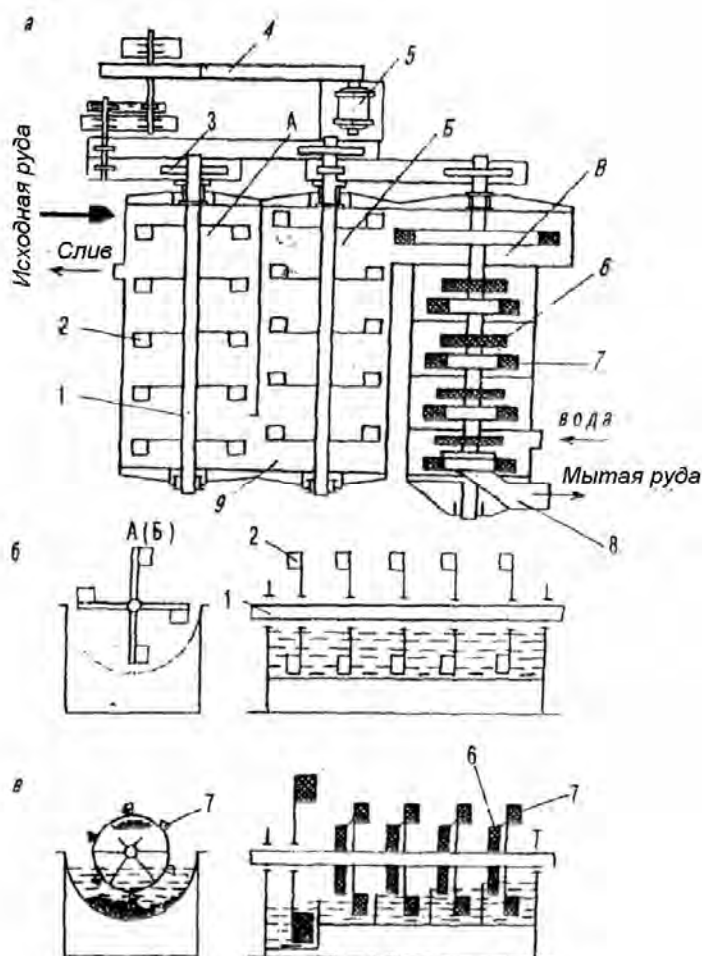


Рис. 1.4 - Схема бичевой промывочной машины:

а — общий вид сверху, б — протирочное отделение, в — промывное отделение

Промывная башня (рис. 1.5) представляет выполненную из железобетона цилиндрическую шахту диаметром 5-10 м и высотой 10-20 м. Коническая основа башни выполнена с углом наклона образующих к горизонту не меньше  $50^\circ$ .

Исходная руда загружается в верхнюю часть башни транспортером. Руда постепенно перемещается в башне вниз, непрерывно промывается поступающей снизу водой. Потом руда аэролифтом подается в камеру, где осуществляется отделение воздуха от потока пульповоздушной смеси. Мытая руда с водой направляется в сгустительную лейку. Слив лейки (тонкий шлам) возвращается в башню, а сгущенный нижний продукт направляется на обезвоживание.

Длительность промывки в башне зависит от свойств руды и изменяется от 2 до 24 часов. Производительность башни объемом  $150 \text{ м}^3$  составляет 120-150 т/ч при затрате на промывку воды 2-2,5 м<sup>3</sup>/т и сжатого воздуха 2-3 м<sup>3</sup>/т

исходной руды.

Промывные башни используют для промывки керченских бурых железняков. Преимуществом промывных башен относительно малая истираемость минералов в процессе промывки и соответственно меньшие потери ценных компонентов со сливом.

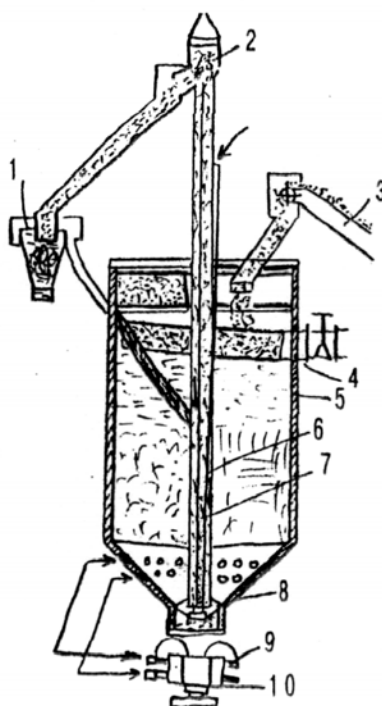


Рис. 1.5 - Промывная башня:

- 1 - сгустительная лейка; 2 - камера для разделения воздуха и рудной смеси;  
3 - транспортер; 4 - сливная труба; 5 - шахта; 6 - отсадная труба

*Обогащение в тяжелых средах* — это разделение полезных ископаемых по плотности составляющих компонентов в гравитационном или центробежном поле в среде с промежуточной плотностью концентрата и пустой породы.

Если обогащаемый материал загрузить в среду, которая имеет плотность промежуточную между плотностями разделяемых минералов, то минералы, имеющие плотность менее плотности среды всплывут в нем, а минералы с плотностью большей плотности среды утонут в нем.

Обычно основной целью обогащения является удаление пустой породы из дробимой руды перед ее помолом для уменьшения общих эксплуатационных расходов, а часто также для повышения технологических показателей.

Суспензии минеральных порошков высокой плотности больше всего

распространены как тяжелые среды для разделения полезных ископаемых в тяжелосредовых сепараторах. Как утяжелители используют помолотые до крупности меньше 0,1 мм разные минералы или их смеси (табл. 1.8).

Таблица 1.8

Характеристика утяжелителей, применяемых при обогащении

Утяжелители	Плотность утяжелителя, кг/м <sup>3</sup>	Максимальная возможная плотность суспензии, кг/м <sup>3</sup>
Глина	2500	1490
Кварцевый песок (SiO <sub>2</sub> )	2650	1540
Барит (BaSO <sub>4</sub> )	4400	2200
Пирит (FeS <sub>2</sub> )	5000	2500
Магнетит (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	5000	2500
Арсенопирит (FeAsS)	6000	2800
Молотый ферросилиций (85% Fe, 15% Si)	6900	3100
Гранулированный ферросилиций (90% сферический частиц, 85% Fe, 15% Si)	6900	3500
Галенит (PbS)	7500	3300

Важнейшими свойствами минеральных суспензий является плотность, вязкость и напряжение сдвига. Эти свойства суспензий определяют эффективность разделения полезных ископаемых.

Плотность суспензий определяет предельную плотность разделения. Преимущество отдают утяжелителям с большей плотностью. Применение таких утяжелителей позволяет уменьшить их объемный расход и уменьшить вязкость суспензии.

Сепараторы для обогащения в тяжелых средах применяют для обогащения средне- и крупнокускового материала. Обогащения мелкозернистых материалов осуществляют в гидроциклонах.

Принципиальные схемы этих сепараторов представлены на рис. 1.6. Суспензия может подаваться совместно с исходной рудой или отдельно по патрубкам в середину конуса. Разгрузка легкой (всплывшей) фракции осуществляется самотеком или она удаляется принудительно механическим устройством в сборный желоб. Потом легкая фракция направляется на грохот для отделения утяжелителя. Тяжелая (утонувшая) фракция попадает в



загрузочную часть аэролифта, транспортируется вверх по трубе и в дальнейшем направляется на другой грохот для отделения суспензии.

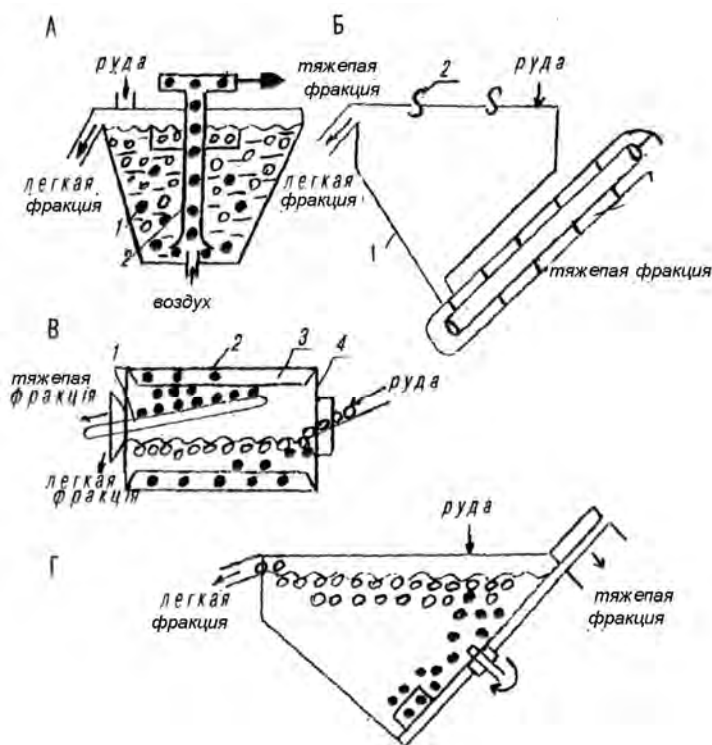


Рис. 1.6 - Схемы основных типов сепараторов для обогащения в тяжелых средах:

А - конусный; Б – пирамидальный; В – барабанный; Г - корытный

Конусные (рис. 1.6А), пирамидальные (рис. 1.6Б) и барабанные (рис. 1.6В) сепараторы более всего распространенными при обогащении руд. Корытные (рис. 1.6В) сепараторы применяют в основном для обогащения угля и других неметаллических полезных ископаемых. Во всех этих сепараторах процесс обогащения характеризуется статическими условиями разделения минералов.

Машины и аппараты, в которых разделение минералов осуществляется под действием центробежных сил, разделяются на центрифуги и гидроциклоны.

Гидроциклоны имеют широкое распространение. Принцип работы двухпродуктного гидроциклона с тяжелыми средами представлен на рисунке (рис. 1.7). Преимущество гидроциклонов с тяжелыми средами над аппаратами, в которых разделение происходит только под действием сил тяжести,

заключается в наличии центробежного поля, которое приводит к значительному (в десятки раз) увеличению скорости разделения сырья по плотности. Кроме того, в гидроциклонах образуется турбулентный оборотный поток, разрушающий структуру суспензии, которая обуславливает уменьшение ее динамической вязкости. Это позволяет эффективно обогащать в гидроциклонах материал с минимальной крупностью до 0,15-0,2 мм.

*Отсадка* занимает одно из ведущих мест в технологии обогащения полезных ископаемых (особенно неметаллических), потому что это процесс эффективного разделения минеральных смесей при относительно низких материальных, трудовых и энергетических затратах.

Суть процесса отсадки заключается в разделении смеси зерен полезного ископаемого по плотности в водной или воздушной среде, которая колеблется (пульсирует) относительно разделяемой смеси в вертикальном направлении. Исходный продукт — смесь минеральных зерен разной плотности (рис. 1.8) подается на решето, через отверстия которого проходят переменные по направлению и скорости восходящие и нисходящие потоки воды.

В начальном положении при нулевой скорости выходной струи воды зерна минералов находятся в связанном состоянии. В период действия восходящего потока, который движется со скоростью, большей скорости падения зерен данной плотности и крупности, материал взвешивается, что облегчает перегруппировку зерен по слоям плотности в соответствии со скоростями падения разных зерен. В период действия нисходящего течения происходит аналогичный процесс, но материал опускается и уплотняется. Через определенное время в зависимости от частоты и амплитуды колебаний водного потока происходит полное разделение зерен по слоям плотности: наиболее плотные концентрируются в нижнем слое (на решетке машины), а самые легкие — в верхнем.

Необходимо учесть, что подобное идеализированное разделение по плотности возможно только для зерен одинаковых по форме и размерам. Это связано с тем, что конечная скорость падения зерен зависит как от плотности, так и от других физических свойств и состояния среды разделения. Даже при отсутствии одинаково падающих зерен полное распределение материала по слоям плотности может осуществляться только при безграничной длительности разделения.

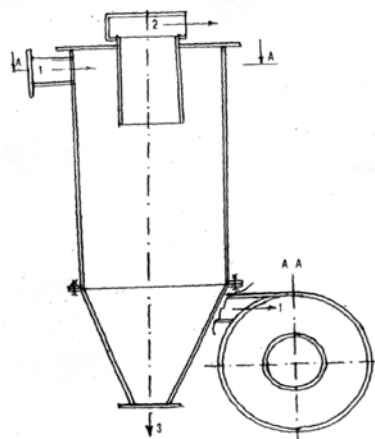


Рис. 1.7 - Схема двухпродуктного сепаратора для обогащения в тяжелых средах:

1 - исходный продукт; 2 - легкая фракция; 3 - тяжелая фракция

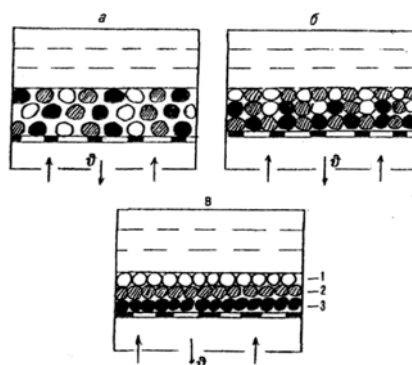


Рис. 1.8 - Схема расслоения смеси зерен разной плотности в пульсирующем потоке воды: 1,2,3 - зерна соответственно легкие, промежуточные и тяжелые

Отсадка применяется для обогащения руд черных металлов, например, марганцевых руд Никополь-Марганецкого месторождения. В этих рудах пустая порода представлена глиной и кварцем (в виде песка, гравия и щебня), а ценные минералы (псиломелан, манганит, пиролюзит) свободны или находятся частично в сростках.

Значительное распространение приобрела отсадка для обогащения руд рассыпных месторождений олова, титана, циркония, золотоносных песков и алмазных россыпей.

В зависимости от вида среды разделения все отсадочные машины подразделяются на гидравлические (с водной рабочей средой) и пневматические (с воздушной рабочей средой). Пневматические отсадочные машины применяются на углеобогащательных фабриках.

Отсадочная машина с подвижным решетом представлена на рисунке 1.9а. Машины с подвижным решетом распространены при обогащении марганцевых руд. Существенным преимуществом машин этого типа есть незначительная затрата воды на обогащение.

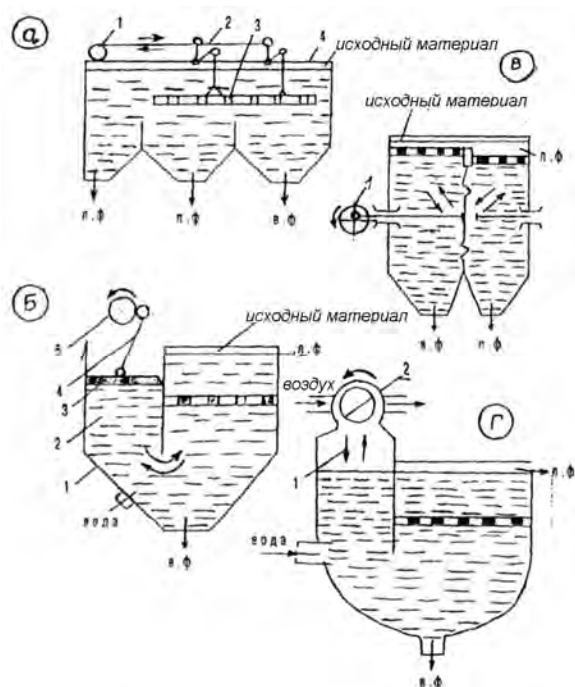


Рис. 1.9 - Схемы отсадочных машин:

а - с подвижным решетом; б – поршневая;

в - диафрагмовая, г - воздушно-пульсационная

л.ф., т.ф., п.ф. - легкая, тяжелая, промежуточная фракции

Поршневая и диафрагмовая отсадочная машина показаны на рисунке 1.9б и рисунке 1.9в соответственно. Диафрагмовая отсадочная машина отличается от поршневой наличием эластичной диафрагмы. Позитивной особенностью диафрагмовой машины является постоянство хода диафрагмы, которая обеспечивает жесткий режим пульсаций среды. Диафрагмовые отсадочные машины чаще всего применяются при обогащении руд.

Воздушно-пульсационная (безпоршневая) отсадочная машина (рис. 1.9г) является наиболее совершенной в конструктивном и технологическом отношении. Пульсация воды в рабочем пространстве создается периодическим выпуском сжатого воздуха в камеру роторным или клапанным золотниковым устройством — пульсатором. Воздушно-пульсационные отсадочные машины распространены при обогащении угля и в последние годы применяются для

обогащения руд.

*Обогащение в потоке воды на наклонной плоскости.* Процессы сепарации в наклонных тонких потоках воды предназначены для обогащения мелких классов и шламов руд черных, цветных и редких металлов рассыпных месторождений.

Ниже описаны группы машин и аппаратов (шлюзы, наклонные желоба, винтовые сепараторы, концентрационные столы) для разделения полезных ископаемых в потоке воды на наклонной плоскости.

Шлюзы применяют для обогащения полезных ископаемых, которые характеризуются значительной разницей плотностей, например, как золото или серебро или оловосодержащие пески. Частица массой ( $m$ ) находится в потоке воды, которая движется на наклонной плоскости под углом  $\alpha$ , и на неё действуют комплекс сил (рис. 1.10): направленной вниз силы тяжести с учетом выталкивающей силы Архимеда, силы динамической вязкости потока воды в направлении движения, силы трения, направленной в сторону, противоположную движению куска, силы действия вертикальной составной скорости потока, направленной вверх. Эта сила возникает от турбулентных вихрей, обусловленных скоростью потока. Следовательно, при движении минеральных частиц в потоке воды на шлюзе происходит их разделение по плотности и крупности в результате образования вихревых потоков в придонном участке и наличии вертикальных составных сил, действующих на частицы.

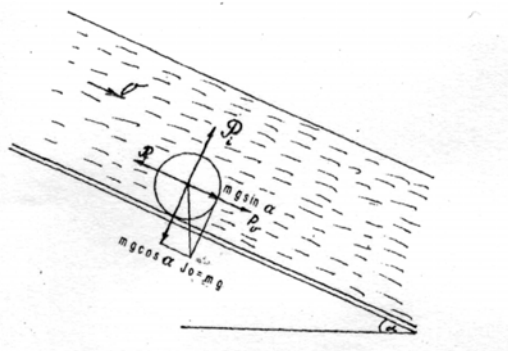


Рис. 1.10 - Схема действия сил на частицу в потоке воды на наклонной плоскости

На днище шлюза укладывают трафареты, которые способствуют увеличению сил трения кусков об их поверхность за счет увеличения

шерховатости и образования вихревых потоков. В качестве трафаретов применяют разные материалы: естественную крупнокусковую руду, деревянные решетчатые конструкции, резиновые коврики с ямками разной глубины и формы. При обогащении мелких песков и тонкомолотых руд применяют ворсиновые покрытия, изготовленные из разных растительных и искусственных волокон (кордерон, плюш, войлок, полотно, шерсть и др.).

На шлюзах обычно осуществляется первичная обработка материалов разной крупности. Они являются аппаратами периодического действия. Длина шлюзов и их сечение могут быть разными в зависимости от крупности обрабатываемого материала.

Сужающийся желоб (рис.1.11) — неподвижный аппарат, принцип работы которого основывается на гравитационном разделении минералов по крупности и плотности в несущем потоке воды. Эти аппараты по многим признакам идентичны шлюзам. Они достаточно эффективны при обогащении рассыпных песков, в которых смесь минералов представлена мелкими зернами разной плотности (титано-циркониевые пески, содержащие в свободном состоянии минералы рутил, ильменит, циркон, дистен, ставролит, кварц и другие).

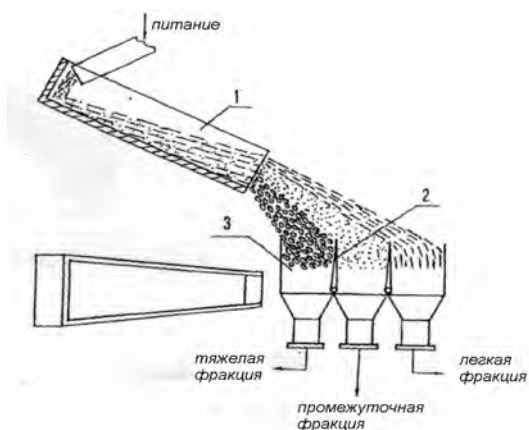


Рис. 1.11 - Схема разделения минеральных частиц в сужающемся желобе

Основными параметрами, влияющими на результаты разделения частиц в сужающихся желобах, является содержание твердого материала в питании, наклон желоба и его производительность.

Винтовые сепараторы (рис. 1.12) широко применяются для обогащения мелкозернистых песков рассыпных месторождений, содержащих ильменит, рутил, циркон и другие полезные минералы, а также для обогащения руд редких и благородных металлов коренных месторождений, железных руд, фосфоритов, хромитов.

Процесс обогащения в винтовом сепараторе осуществляется в наклонном текущем и одновременно обратном потоке воды со сложной кинематикой движения.

Качество получаемых продуктов обогащения регулируется содержанием твердого материала в пульпе, производительностью сепаратора и расходом сливной воды.

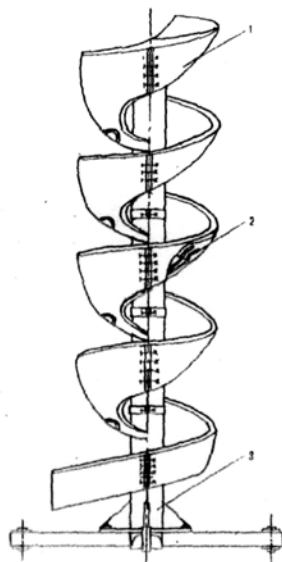


Рис. 1.12 - Винтовой сепаратор

#### **1.4.2 Флотационные методы обогащения**

Флотация широко применяется для обогащения большинства руд цветных металлов, апатитовых, фосфоритовых, графитовых, флюоритовых и других руд. Она широко используется в соединении с другими методами для обогащения руд черных металлов и угля.

Флотационный метод обогащения основывается на использовании разницы в естественной или искусственно созданной смачиваемости поверхности минералов, которая определяется разным значением их удельной поверхностной энергии, что, в свою очередь, зависит от химического состава и строения кристаллической решетки минералов.

Флотация осуществляется в водной среде и широко применяется для обогащения тонкомолотых (крупность меньше 0,5 мм) самых разнообразных полезных ископаемых. С точки зрения возможности применения флотация является универсальным методом, пригодным для разделения практически любых минералов независимо от разницы в их плотностях, магнитных,

электрических или других свойствах.

Флотационную способность минералов, то есть степень смачиваемости минералов водой, можно изменять искусственно, обрабатывая их поверхность флотационными реагентами. Флотационные реагенты — вещества, способные избирательно адсорбировать на поверхности минералов свои молекулы и уменьшать или увеличивать их смачиваемость.

1. Пленочная флотация — процесс, при котором на поверхности подвижного потока воды осторожно создается слой мелких минеральных частиц. Частицы минералов, несмачиваемых водой (гидрофобных), задерживаются на поверхности, тянутся потоком, а частицы минералов смачиваемых водой (гидрофильных) тонут. Процесс применяется редко, в основном, для доводки оловянных, вольфрамовых и некоторых редкометаллических концентратов.

2. Масляная флотация заключается в выборочном прилипании плохо смачиваемых водой минералов к каплям прибавленного к пульпе масла. Образованные при этом комплексы «минерал-масло» всплывают на поверхность пульпы, потому что их плотность меньше плотности пульпы. Смачиваемые водой, но несмачиваемые маслами минералы остаются в пульпе во взвешенном состоянии. Масляная флотация имеет очень ограниченное приложение, в частности при обогащении угля.

3. Пенная флотация основана на способности несмачиваемых водой минералов прилипнуть к пузырькам воздуха, образованным при аэрации пульпы, и всплывать вместе с ними на поверхности пульпы, образуя пенный продукт, а смачиваемых минералов — оставаться взвешенными в пульпе, образуя камерный продукт.

Обычно в пенный продукт флотации переходит полезный минерал, а в камерный — пустая порода. Такой процесс называется прямой флотацией. В отдельных случаях целесообразнее переводить в пенный продукт минералы пустой породы, а полезные минералы концентрировать в камерном продукте. Такой процесс называется обратной флотацией. При флотации гематитовых руд с определенным соединением флотационных реагентов в пенный продукт можно выделить гематит и, таким образом, получать железорудный концентрат, а с другим соединением реагентов в пенный продукт можно выделить пустую породу — кварц. Именно в этом разнообразии способов проведения и широких возможностях регуляции заключается универсальность



флотационных процессов.

4. Пенная сепарация состоит в том, что флотируемый (плохо смачиваемый водой) компонент при попадании на пенный слой содержится на нем за счет сил прилипания к воздушным пузырькам, а нефлотируемый — проходит через него. В процессе пенной сепарации исходная пульпа словно фильтруется через пенный продукт с удерживанием флотируемых минералов, в отличие от пенной флотации, где флотируемые минералы изымаются из объема пульпы всплывающими воздушными пузырьками.

Кроме перечисленных, известны другие разновидности флотационных процессов: электрофлотация, ионная флотация, флотация твердой стенкой и др. Самое широкое применение в промышленности нашла пенная флотация.

Флотационные свойства минералов зависят от их естественных свойств: химического состава, кристаллического строения, растворимости в воде и др. Все минералы по флотируемости можно разделить на следующие группы:

1. Самородные металлы и сульфиды тяжелых металлов (минералы меди, свинца, цинка, ртути, сурьмы, золота и др.) — Эти минералы характеризуются плохой смачиваемостью и легко флотируются, если их поверхность неокислена.

2. Аполярные неметаллические минералы — графит, сера, уголь, тальк легче всего флотируются.

3. Окисленные минералы цветных металлов. К ним относятся карбонаты и сульфаты меди, свинца, цинка, а также минералы и соли других кислородосодержащих кислот.

4. Полярные минералы, в состав которых входят катионы, — Ca, Mg, Ba, Sr. Эти минералы активно вступают во взаимодействие с анионными реагентами. К таким минералам относятся: апатит, фосфорит, флюорит, кальцит, доломит, барит.

5. Минералы оксидов, силикаты, алюмосиликаты (кварц, корунд, рутил, касситерит, ильменит), флотационная способность которых зависит от условий минералообразования.

6. Растворимые соли щелочных металлов, а также щелочноземельных металлов (галит, сильвин). Эти соли флотируются в своих насыщенных растворах.

7. Сильно растворимые в воде соли щелочных и щелочноземельных металлов (гипс, гидроборацит).

*Физико-химические основы флотационного обогащения.* Основу пенной флотации составляет элементарный акт прилипания минеральной частицы к воздушному пузырьку в воде. Этот процесс объясняется физико-химическими свойствами взаимодействующих фаз и явлениями на грани их разделения. Одним из таких свойств является наличие на поверхности раздела фаз свободной поверхностной энергии, представляющей избыток энергии, который возникает в результате нескомпенсированных сил, действующих в поверхностном слое.

Рассмотрим две фазы — жидкую (вода) и газовую (воздух) (рис. 1.13). Между молекулами одной фазы, в зависимости от расстояния между ними существуют силы взаимного притяжения. Каждая молекула, которая находится в середине жидкой фазы, испытывает притяжение ко всем другим молекулам, которые находятся в сфере ее действия. Эта молекула окружена со всех сторон молекулами воды, поэтому силы притяжения между ними взаимно уравниваются.

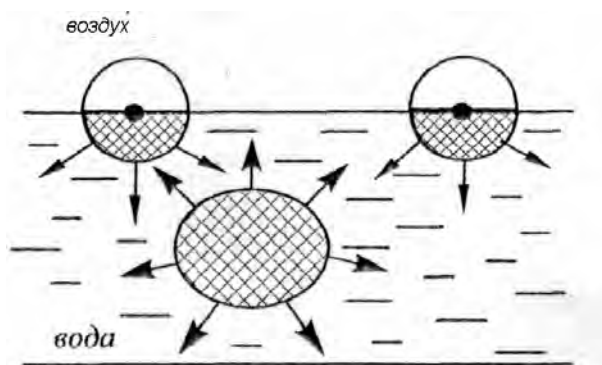


Рис. 1.13 - Действие молекулярных сил в объеме и на поверхностном слое жидкости

Молекула воды на поверхности, то есть на границе с воздухом, чувствует значительное притяжение ко всем молекулам в воде, и гораздо меньше притяжения молекул воздуха, что создает поверхностное натяжение. Энергия, численно равная свободной энергии, действующий на 1 м<sup>2</sup> поверхностного слоя, называется свободной поверхностной удельной энергией; единица её измерения - ньютон на метр (Н/м). Удельная поверхностная энергия на границе раздела двух фаз, например, «жидкость-газ», отображается как  $\sigma_{ж-г}$ .

Удельная поверхностная энергия зависит также от полярностей соприкасающихся фаз, то есть разницы в интенсивности действующих в них

молекулярных сил. Мерой полярности фазы могут быть такие свойства ее, как дипольный момент молекул, внутреннее давление, диэлектрическая постоянная. Чем больше разница в полярности соприкасающихся фаз, тем больше удельная поверхностная энергия на границе этих фаз.

Поверхность твердых тел характеризуется также наличием свободной энергии, появление которой обусловлено аналогичными обстоятельствами, как и в жидкостях. Поверхностная энергия твердых тел определяет их способность к взаимодействию с водой и присутствующими в ней реагентами.

Взаимное притяжение молекул одного вещества (например, жидкости) называется когезией и характеризуется работой, которую необходимо потратить для разрыва столба жидкости на два столба, такого же сечения. Взаимное притяжения молекул двух разных фаз, например, воды и минерала, которое проявляется на поверхности их раздела, называется работой адгезии. Работа адгезии  $W$  (Н/м) в газообразной среде между водой и поверхностью минерала равняется сумме поверхностных энергий обеих фаз минус поверхностная энергия на грани раздела этих фаз, то есть

$$W = \sigma_{ж-г} + \sigma_{т-г} + \sigma_{т-ж} \quad (1.15)$$

где  $\sigma_{ж-г}$ ,  $\sigma_{т-г}$ ,  $\sigma_{т-ж}$  — поверхностная энергия соответственно на границе раздела фаз «жидкость-газ», «твердое-газ», «твердое-жидкость».

Таким образом, при контакте минерала с водой, в результате действия свободной поверхностной энергии, характер взаимодействия полярных молекул воды и молекул поверхностного слоя минерала может быть разным. Если сила притяжения между молекулами минерала и воды больше, чем сила притяжения между молекулами воды, то осуществляется смачивание поверхности минерала водой (гидратация). В этом случае капля воды свободно растекается по поверхности минерала и легко вытесняет из поверхности воздух (взаимодействие кварца и кальцита с водой (рис. 1.14а,б)).

Если силы притяжения между молекулами воды и минерала меньше, чем силы притяжения между молекулами воды, то поверхность минерала не смачивается водой. В этом случае капля воды на поверхности минерала вытесняется воздухом и хранит почти шаровидную форму (взаимодействие воды с галенитом и молибденитом (рис. 1.14в,г)).

Все естественные минералы значительно отличаются по способности к гидратации. Они бывают легко смачиваемыми, или гидрофильными, плохо

смачиваемыми, или гидрофобными, и промежуточными. К первым принадлежат кварц, кальцит, магнетит, золото и другие, ко вторым — сера, галенит, молибденит, графит, тальк и другие, к третьим — гематит, пирит и другие минералы.

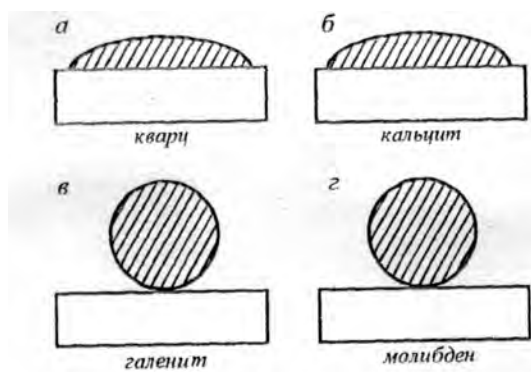


Рис. 1.14 - Примеры смачивания твердых поверхностей

Следует заметить, что чем более слабые и меньше скомпенсированные связи на поверхности минерала, тем сильнее молекула воды притягивается к твердой поверхности, тем гидрофильнее и более гидратирована поверхность минерала. На хорошо смачиваемой поверхности молекулы воды образуют упорядоченные гидратные слои, толщина которых достигает 0,1 мкм.

Гидратированность поверхности минералов оценивается разными методами. Самым распространенным методом оценки степени смачиваемости являются определение краевого угла смачивания, который изменяется от 0 до 180°.

*Краевым углом* смачивания  $\theta$  называется угол между касательной к поверхности воздушного пузырька или к поверхности капли воды в любой точке трехфазного периметра смачивания и поверхностью минерала. Его принято вычислять в сторону жидкости, как более полярной фазы (рис. 1.15). Нулевое значение краевого угла отвечает полной гидрофильности минерала.

Краевые углы смачивания дают определенную относительную характеристику гидратированности поверхности. Чем хуже минерал смачивается водой, то есть чем больше он гидрофобный, тем легче пузырек воздуха закрепляется на минеральной поверхности. При флотации уменьшение смачиваемости минерала, называемое гидрофобизацией, характеризуется увеличением краевого угла. Для осуществления гидрофобизации в пульпу добавляют специальные флотационные реагенты, действие которых сводится к

снижению разницы  $\sigma_{m-g} - \sigma_{m-ж}$ , то есть к увеличению краевого угла смачивания.

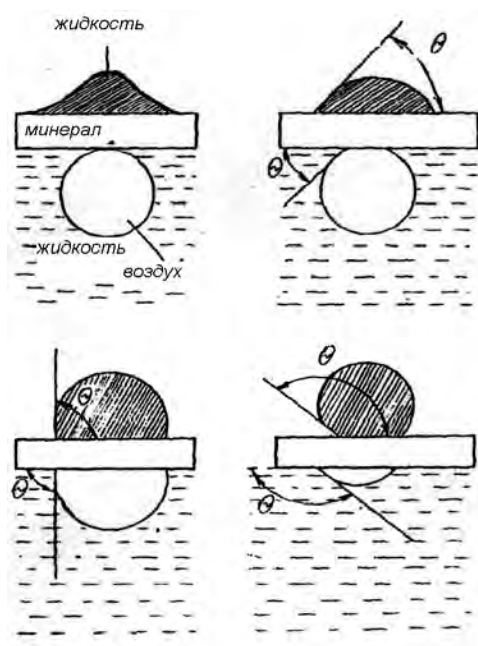


Рис. 1.15 - Краевой угол смачивания  $\theta$  на границе раздела фаз "минерал-вода-воздух"

С физической точки зрения краевой угол смачивания  $\theta$  определяется соотношением сил сцепления молекул воды с твердой поверхностью и друг с другом.

Краевой угол смачивания  $\theta$  определяется из условия равновесия поверхностных энергий на границе раздела фаз «жидкость-газ» ( $\sigma_{ж-г}$ ), «твердое-жидкость» ( $\sigma_{m-ж}$ ), «твердое-газ» ( $\sigma_{m-г}$ ) (рис. 1.16). Равновесное значение краевого угла определяется уравнением Юнга:

$$\sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta = \sigma_{m-г} - \sigma_{m-ж} \quad (1.16)$$

отсюда

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{m-г} - \sigma_{m-ж}}{\sigma_{ж-г}} \quad (1.17)$$

Элементарным действием флотации считают закрепление отдельной минеральной частицы на пузырьке воздуха или газа. По второму закону термодинамики, данное действие возможно только тогда, когда свободная энергия системы после закрепления частицы на пузырьке будет меньше свободной энергии системы до закрепления частицы.

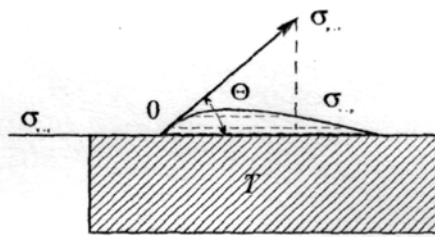


Рис. 1.16 - Схема действия поверхностного натяжения на границе периметра смачивания

Потеря свободной поверхностной энергии системой ( $\Delta W$ ) в результате закрепления минерального зерна на воздушном пузырьке определяется по формуле:

$$\Delta W = \sigma_{ж-г} \cdot (1 - \cos \theta) \quad (1.18)$$

где  $\sigma_{ж-г}$  — свободная поверхностная энергия единицы поверхности раздела «жидкость-газ», Н/м;  $\theta$  — краевой угол смачивания, град.

Величина  $\Delta W$  характеризуется изменением поверхностной энергии системы при элементарном действии флотации, отнесенной к единице площади контакта «газ-твердое», называется показателем флотируемости. Из формулы видно, что чем больше краевой угол смачивания и более гидрофобна частица, тем больше потеря свободной энергии и тем выше флотируемость.

В пульпе флотационных машин возникают разные силы (притяжение, трение, инерции), которые пытаются оторвать от пузырька прилипшие к ней минеральные зерна. Отрывающие силы тем больше, чем больше плотность частицы и чем больше ее размеры. Сила отрыва частиц размером 100 мкм в один миллион раз больше, чем частицы размером в 1 мкм. Для того, чтобы не оторваться от пузырька, минеральная частица должна быть закреплена на нем достаточно крепко — силы прилипания должны быть больше сил отрыва.

Сила прилипания  $F_n$  частицы к воздушному пузырьку действует по периметру площади контакта пузырька и зерна и равняется произведению периметра ( $\pi d$ ) на значение вертикальной составляющей поверхностной энергии ( $\sigma_{ж-г} \cdot \sin \theta$ ), которая притягивает поверхность минерала к оболочке пузырька:

$$F_n = \pi \cdot d \cdot \sigma_{ж-г} \cdot \sin \theta \quad (1.19)$$

где  $d$  — диаметр круга, по которому пузырек прикрепляется к твердой поверхности, м;  $\sigma_{ж-г}$  — поверхностная энергия на разделе фаз «жидкость-газ», Н/м;  $\theta$  — краевой угол смачивания, град. (рис. 1.17).

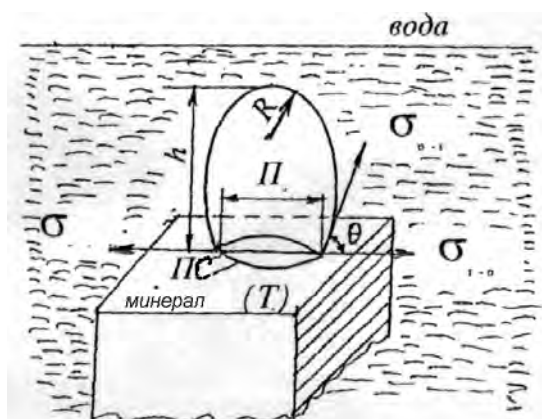


Рис. 1.17 - Схема прилипания пузырька воздуха (II) к поверхности минерала:

$Пс$  — периметр смачивания

Сила отрыва  $F_{отр}$ , состоит из двух сил  $F = Vg \cdot E$ , где  $V$  — объем пузырька,  $м^3$ ,  $g$  — ускорение свободного падения,  $м/с^2$ ,  $E$  — плотность жидкости,  $кг/м^3$ , и силы  $F_2$ , обусловленной капиллярным давлением в пузырьке и внешним гидростатическим давлением, равной произведению площади контакта  $\frac{\pi \cdot d^2}{4}$  и дополнительного давления  $\frac{2 \cdot \sigma_{ж-ж}}{R} - h \cdot g \cdot \Delta$ :

$$F_2 = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \left( \frac{2 \cdot \sigma_{ж-ж}}{R} - h \cdot g \cdot \Delta \right) \quad (1.20)$$

где  $R$  — радиус пузырька,  $м$ ;  $h$  — высота пузырька,  $м$ .

В равновесных условиях, когда сила прилипания равняется силе отрыва, имеем:

$$\pi \cdot d \cdot \sigma_{ж-г} \cdot \sin \theta = V \cdot g \cdot \Delta + \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \left( \frac{2 \cdot \sigma_{ж-ж}}{R} - h \cdot g \cdot \Delta \right) \quad (1.21)$$

Видно, что прочность прилипания минерала к пузырьку тем больше, чем гидрофобнее поверхность (чем больше краевой угол смачивания  $\theta$ ).

**Флотационные реагенты.** В зависимости от назначения флотационные реагенты классифицируют следующим образом:

1. Собиратели или коллекторы представляют собой органические соединения, избирательно действующие на поверхность частиц определенных минералов и гидрофобизирующие ее.

2. Пенообразователи — поверхностно активные вещества, которые, концентрируясь на поверхности раздела «жидкость-газ», способствуют

сохранению воздушных пузырьков в дисперсном состоянии, предотвращают их слияние (коалесценцию) и увеличивают прочность пены.

3. Активаторы — реагенты, содействующие закреплению собирателя на поверхности минерала.

4. Подавители (депрессоры) — вещества, уменьшающие флотируемость тех минералов, извлечение которых в пенный продукт в данный момент нежелательное. Большинство реагентов-подавителей являются неорганическими соединениями — электролитами и применяются для повышения выборочности (селективности) флотации при разделении минералов, близких по своим флотационным свойствам.

5. Регуляторы среды — флотационные реагенты, применяемые для регуляции взаимодействия собирателей, подавителей и активаторов с минералами и создания рН среды (кислотности или щелочности), в результате чего повышается выборочность (селективность) флотационного процесса.

*Флотационные машины.* Флотационными машинами называют аппараты, в которых совершают флотацию. В них осуществляется аэрация пульпы, выборочная минерализация пузырьков частицами с достаточно гидрофобной поверхностью, образование, отстаивание и удаление минерализированной пены.

Широкое применение флотации для обогащения полезных ископаемых привело к созданию большого количества типов и конструкций флотационных машин. Независимо от конструктивных особенностей флотационные машины должны обеспечивать:

- непрерывную равномерную подачу исходной пульпы и разгрузки пенного и камерного продуктов;
- образование и деление воздушных пузырьков в пульпе — обеспечивать аэрацию пульпы;
- достаточно интенсивное перемешивание пульпы для поддержания твердой фазы во взвешенном состоянии и контакта ее с воздушными пузырьками.

Процесс аэрации пульпы состоит из следующих последовательных стадий: получение пузырьков воздуха, коалесценция (слияние) части этих пузырьков и их движение в пульпе. Пузырьки получают разными способами:

- механическим — засасыванием и дроблением (диспергированием) атмосферного воздуха рабочим органом машины —импеллером;
- пневматическим — вдуванием в машину сжатого воздуха



воздуходувкой или компрессором;

- непосредственно в растворе (при сниженном давлении в нем) или с помощью электролиза воды.

Поддержание твердой фазы в объеме флотационной камеры во взвешенном состоянии и перемешивания пульпы с воздухом осуществляется механическим, пневматическим или гидравлическим способами. Классификацию флотационных машин чаще всего осуществляют в зависимости от способа аэрации пульпы. По этому признаку машины распределяют на такие основные типы: механические, пневматические, пневмомеханические, пневмогидравлические, машины со сниженным давлением в пульпе, машины пенной сепарации. Каждый из этих типов машин делится на ряд разновидностей, которые отличаются конструктивными особенностями.

В механической флотационной машине образование воздушных пузырьков осуществляется за счет турбулизации пульповоздушной смеси, которая поступает из импеллера в камеру (рис. 1.18а).

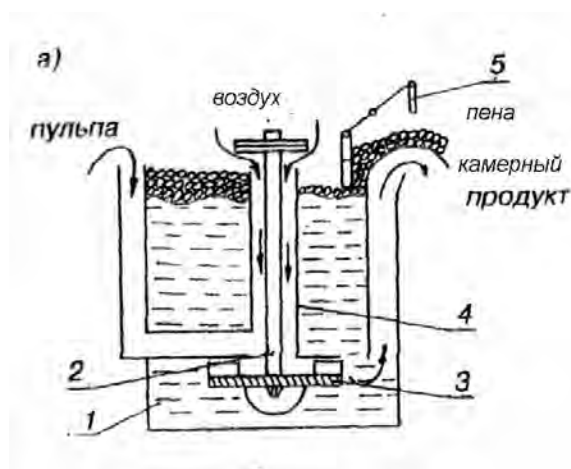


Рис. 1.18а - Механическая флотомашина:

1 - камера; 2 - вал; 3 - импеллер

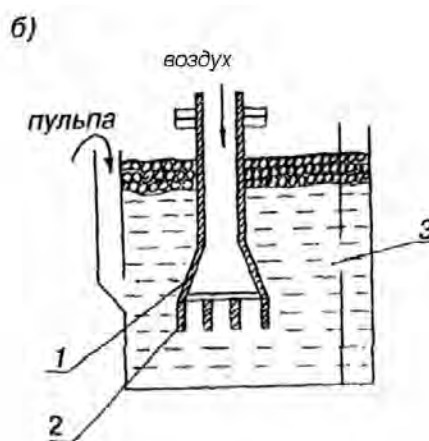


Рис. 1.18б - Пневмомеханическая флотомашина:

1 - вал; 2 - аэратор; 3 - окна; 4 - труба;  
5 - гребковое устройство

Пневмомеханична флотационная машина (рис. 1.18б) отличается от механической тем, что в ней аэратор только диспергирует воздух, но не имеет всасывающей способности. Потому камеры машины соединяются между собой открытыми окнами.

Производительность флотационных машин зависит от объема камер и времени флотации, которые в свою очередь зависят от свойств руды, принятого реагентного и технологического режимов. Обычно время флотации определяется в лабораторных условиях, а также по нормам, полученным в результате опытно-промышленных или промышленных испытаний.

### 1.4.3 Магнитные методы обогащения

Процессы магнитного обогащения полезных ископаемых основываются на разнице магнитных свойств разделяемых минералов. Осуществляются они в аппаратах — магнитных сепараторах, которые имеют в рабочей зоне магнитное поле. Во время движения материала через рабочую зону сепаратора, под действием магнитной силы  $F_{\text{маг}}$ , магнитные минералы притягиваются и изменяют траекторию, что позволяет отделить их в отдельный магнитный продукт (рис. 1.19).

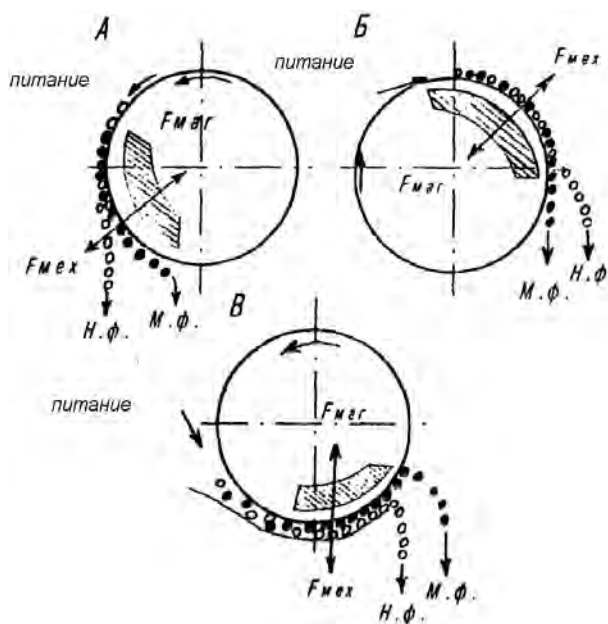


Рис. 1.19 - Схема разделения частиц по магнитным свойствам:

а, б, в - соответственно отклонение, содержание и исключение;

м.ф., н.ф. - магнитная и немагнитная фракции

Известны три способа разделения частиц по магнитным свойствам (рис. 1.19):

- отклонение магнитных частиц (высокая производительность, низкая эффективность разделения);

- удержание магнитных частиц (минимальные потери магнитного материала);
- извлечение магнитных частиц из потока при его протекании под магнитом (низкая степень извлечения материала).

Способ разделения отклонением применяется для сухих легко делимых кусковых материалов с большой разницей в магнитных свойствах. Угол между магнитной и немагнитной фракциями называется углом раскрытия струи. Изменение положения делителя относительно струи регулирует результат разделения минералов.

Магнитное поле в каждой точке пространства характеризуется напряженностью. Напряженностью магнитного поля называется сила, с которой поле действует на единицу положительной магнитной массы, которая находится в данной точке поля. Единицей напряженности магнитного поля в системе СИ является ампер на метр (А/м).

В практике магнитного обогащения все минералы по их удельной магнитной восприимчивости делят на три группы:

1. *Сильномагнитные минералы*, имеющие удельную магнитную восприимчивость  $> 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$  (магнетит, искусственный магнетит, маггемит, франклинит и пиротин).
2. *Слабомагнитные минералы* с удельной магнитной восприимчивостью в пределах  $7,5 \cdot 10^{-6} - 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$  (оксиды, гидрооксиды и карбонаты железа и марганца, ильменит, вольфрамит и др). Нижняя граница удельной магнитной восприимчивости минералов, извлекаемых в магнитных сепараторах с сильным полем, условная и имеет тенденцию к понижению с ростом силы магнитного поля сепараторов.
3. *Немагнитные минералы* с удельной магнитной восприимчивостью  $< 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$  и *диамагнитные минералы* ( $< 0$ ).

Удельная магнитная восприимчивость минералов — величина не постоянная. Она зависит от напряженности намагничивающего поля и предыдущего магнитного состояния вещества, а также от формы и крупности частиц минерала. Слабомагнитные минералы не имеют таких особенностей.

Зная удельные магнитные восприимчивости минералов (табл. 1.9), входящих в состав исходного материала, можно рассчитать значение удельной магнитной силы притяжения, необходимой для эффективного разделения этих минералов в магнитном поле сепаратора.

Для сухого обогащения сильномагнитных кусковых руд крупностью 0-50 мм применяют сепараторы ЕБС-90/100 (ЕБС-2) (рис. 1.20) и 4ПБС-63/300 (ПБС-1) (рис. 1.21). Производительность таких сепараторов ограничивается необходимостью иметь тонкий слой руды на барабане для обеспечения определенного разделения на магнитную и немагнитную фракции. При увеличении влажности исходного материала больше 4-5 % значительно ухудшается разделение материала, потому что мелкие фракции налипают на барабан.

Таблица 1.9

Удельная магнитная восприимчивость некоторых минералов

Минералы	Химическая формула	$\gamma \cdot 10^{-7}, \text{м}^3/\text{кг}$
Сильномагнитные		
Магнетит	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$	6300-10000
Пиротин	$\text{Fe}-x\text{S}(x=0+0,2)$	63-570
Мартит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	25-126
Слабомагнитные		
Ильменит	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{TiO}_3$	14-34
Герматит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9-35
Вольфрамит	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{NO}_4$	8-12
Лимонит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4,5-7,5
Сидерит	$\text{FeCO}_3$	<8
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	<3,4
Манганит	$\text{MnO}_2\text{Mn}(\text{OH})_2$	<6,3
Немагнитные		
Кварц	$\text{SiO}_2$	0,025
Апатит, пирит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl}), \text{FeS}_2$	0,0126
Рутил	$\text{TiO}_2$	0,25
Полевой шпат	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	0,63

Особенностью сепараторов для мокрого обогащения является наличие ванны, в которой осуществляется процесс разделения материала на магнитную и немагнитную фракции. Ванна выполняется в виде желоба и имеет устройства для подачи к ней пульпы и выгрузки продуктов разделения.

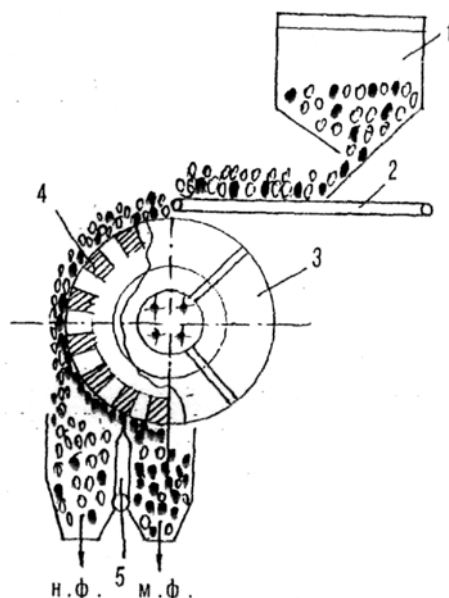


Рис. 1.20 - Схема магнитного сепаратора для сухого обогащения руд

1 - бункер; 2 - питатель; 3 - барабан;

4 - магнитная система; 5 - регулирующий шибер;

Н.Ф., М.Ф. - соответственно немагнитная и магнитная фракции

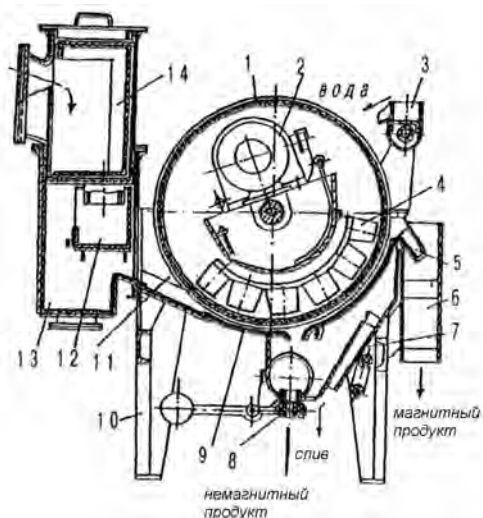


Рис. 1.21 - Схема прямоточного магнитного барабанного сепаратора

ПБМ-120/300:

1 - барабан; 2 - привод; 3 - вода смывания для концентрата; 4 - магнитная система; 5 - концентратный желоб; 6 - разгрузочный желоб; 7,8 - хвостовые патрубок и насадка; 9 - днище ванны; 10 - рама; 11 - успокоитель; 13 - распределительная коробка; 14 - загрузочный короб

В сепараторах с прямоточными ваннами через зону извлечения проходит весь объем питания, а в противоточных и полупротивоточных — в основном

немагнитная часть. Сепараторы с прямоточными ваннами применяют для руд крупностью меньше 6 мм, с противоточными — для руд крупностью меньше 2-3 мм, а с полупротивоточными — для руд крупностью меньше 0,3 мм

Барабанный высокоградиентный сепаратор представлен на рисунке 1.22.

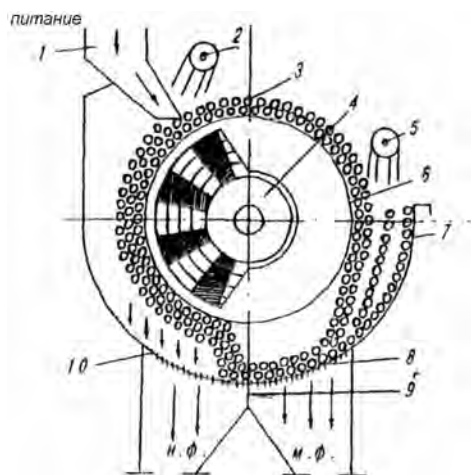


Рис. 1.22 - Схема высокоградиентного магнитного барабанного сепаратора: 1 - питательный желоб; 2 - брызгало; 3 - шары; 4 - неподвижная магнитная система; 5 - брызгало; 6 - барабан; 7 - отбойник; 8 - отток магнитной фракции; 9 - перегородка; 10 - отток немагнитной фракции

Регулируемыми параметрами магнитных сепараторов является напряженность магнитного поля (в сепараторах с электромагнитными системами), частота вращения рабочего органа, положения магнитной системы, высота рабочей зоны, размеры разгрузочных щелей, производительность сепаратора, плотность пульпы, поступающей в сепаратор.

## 1.5 Методы окускования металлургического сырья

Окускование пылеватых железных руд и тонких концентратов перед доменной плавкой позволяет существенно улучшить технико-экономические показатели работы доменных печей, увеличить их производительность. Значительные капитальные затраты на строительство фабрик окускования рудного сырья и расходы на их эксплуатацию сравнительно быстро компенсируются экономией кокса и ростом выплавки чугуна на предварительно окускованном сырье. В настоящее время промышленностью используются два метода окускования: агломерация

железных руд и концентратов и производство железорудных окатышей из концентратов.

### **1.5.1 Общие сведения об агломерации**

Агломерацией называется процесс окускования материалов путем спекания их за счет сжигания топлива в слое гранулированного материала или подвода теплоты со стороны. Наибольшее распространение агломерация получила для спекания руд черных и цветных металлов, хотя принципиально она применима и для тепловой обработки многих других материалов. Главную роль играет метод агломерации просасыванием, при котором горение топлива в слое спекаемого материала осуществляется за счет непрерывно просасываемого воздуха.

Процесс агломерации, изобретенный в 1887 году англичанами Ф. Геберлейном и Т. Хантингтоном, первоначально использовался в цветной металлургии для обжига и окускования сульфидных руд, сера которых служила топливом для процесса спекания.

Позднее немецкие инженеры В. Джоб (1902 г.) и С. Завельсберг (1905 г.) применили этот метод к пиритным огаркам, пылеватым железным рудам и колошниковой пыли. Содержание серы в железных рудах обычно невелико. Поэтому рудная пыль предварительно смешивалась с 6-7% (по массе) коксовой мелочи. Теплоты, выделяющейся при горении коксовой мелочи, было достаточно для плавления шихты (1300 - 1500°C).

Процесс спекания железной руды осуществляется первоначально в чашевых установках периодического действия продувкой спекаемого слоя в чаше снизу вверх. Однако продувка слоя связана с рядом технологических неудобств, ограничивающих производительность установок. Главными из них являются высокая запыленность цехов и переход при напоре выше 5 кПа к режиму кипящего слоя. В 1906 г. А. Дуайт и Р. Ллойд предложили принцип вакуумной агломерации с просасыванием воздуха через спекаемый слой сверху вниз. При этом вакуум (до 20 кПа) под колосниковой решеткой создается с помощью отсасывающего вентилятора - эксгаустера. Ход процесса спекания руд и концентратов в чашевой установке, эксплуатируемой, как это принято сейчас, в вакуумном режиме, отражен на рис. 1.23. Первым на колосниковую решетку укладывают слой постели - агломерата крупностью 10-20 мм без топлива. Постель препятствует

просыпанию шихты через зазоры между колосниками (до 6 мм), уменьшает вынос пыли. Кроме того, слой постели на конечной стадии процесса агломерации предохраняет колосниковую решетку от воздействия высоких температур, повышая ее стойкость и предотвращая приваривание пирога готового агломерата к колосниковой решетке.

В состав агломерационной шихты кроме пылеватых руд и концентратов, входят также колошниковая пыль, известняк, известь, коксовая мелочь, антрацитовый штыб и возврат - мелкий (<5 мм) недостаточно спеченный агломерат, направляемый на повторное спекание. Материальный баланс аглофабрики приведен на рис. 1.24. После тщательного смешения, увлажнения и окомкования шихта укладывается в аглочашу поверх постели, после чего включают эксгаустер и, подводя к поверхности спекаемого слоя газовую горелку, проводят зажигание шихты пламенем газа (1200 - 1300°C). Под действием вакуума пламя втягивается в спекаемый слой шихты, состоящей из мелких частиц, комков и топлива.

Поверхность шихты чрезвычайно велика. Как показывает расчет, при агломерации шихты крупностью частиц около 1 мм суммарная поверхность шихты в слое толщиной всего в 10 мм на площади спекания в 1 м<sup>2</sup> близка к 30 м<sup>2</sup>. Огромная поверхность шихты, её большая кажущаяся теплоемкость обуславливают высокую интенсивность теплообмена между шихтой и газом. Газ, двигаясь в шихте на пути 20-30 мм, охлаждается до 800 – 850 °С, т.е. до температуры ниже температур воспламенения коксовой мелочи в продуктах сгорания, содержащих 5 - 10 % O<sub>2</sub>.

Таким образом, только в этой узкой по высоте зоне (зоне горения твердого топлива) частицы коксовой мелочи нагреты до температуры воспламенения и имеют возможность гореть. Частицы топлива, располагающиеся в шихте ниже изотермы 800 - 850°C, не горят, так как еще не нагреты до температуры воспламенения и омываются поступающими сверху продуктами сгорания коксовой мелочи, содержащими всего 3-4 % O<sub>2</sub>. Для устойчивого горения коксовой мелочи в газовой фазе должно содержаться не менее 5 - 6 % O<sub>2</sub>. Для зажигания коксовой мелочи в узком слое достаточно 45 - 60 с, и зажигательную горелку отводят в сторону.



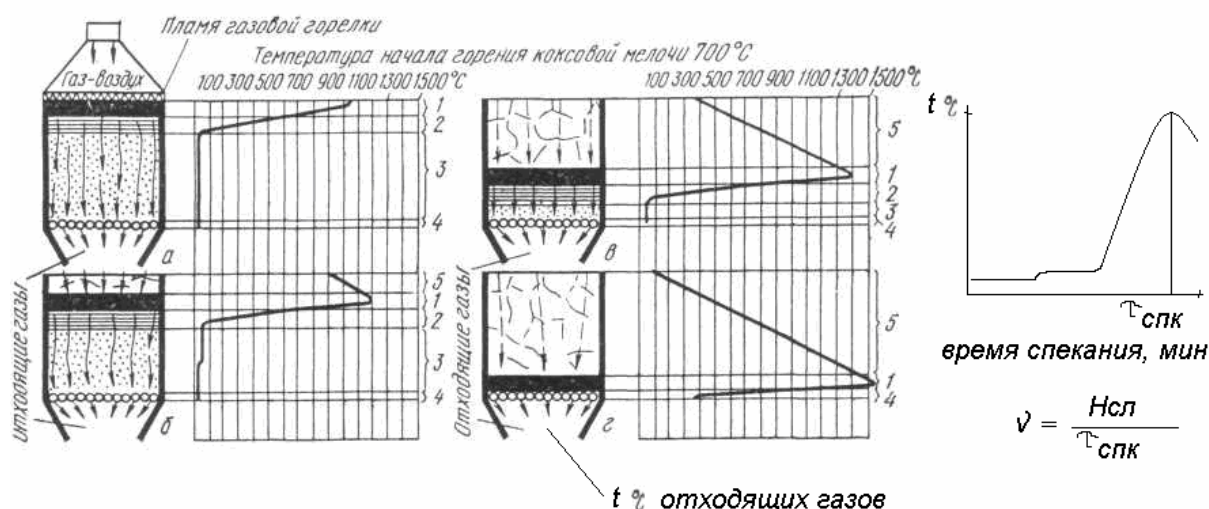


Рис. 1.23 - Схематический разрез чашевой агломерационной установки в различные моменты после начала спекания:

*а* – конец зажигания шихты пламенем газовой горелки (в верхней зоне загорелась коксовая мелочь; под зоной горения зона подогрева шихты); *б* – через 1 – 2 мин после окончания зажигания (горелка выключена и отведена в сторону; в чашу засасывается воздух; над зоной горения уже образовался слой готового агломерата); *в* – через 8 – 10 мин после начала спекания (зона горения прошла уже больше половины пути до колосниковой решетки; слой готового агломерата с каждой минутой растет); *г* — перед окончанием процесса (зона горения в крайнем нижнем положении). Показано также распределение температур по высоте спекаемого слоя: 1 – зона горения твердого топлива; 2 – зона сушки и подогрева шихты; 3 – зона сырой шихты; 4 – постель; 5 – зона готового агломерата.

В дальнейшем вся необходимая для процесса агломерации теплота выделяется при горении частиц коксовой мелочи в спекаемом слое. Под зоной горения, ниже изотермы 800 - 850°C, располагается зона подогрева и сушки шихты (см. рис. 1.23), куда сверху поступают продукты сгорания. Здесь частицы твердого топлива постепенно нагреваются и воспламеняются, если в продуктах сгорания содержится достаточное для горения количество кислорода, то фронт горения перемещается вниз.

Поскольку к этому моменту располагавшиеся выше частицы коксовой мелочи выгорают, то зона горения твердого топлива медленно движется к колосниковой решетке, несколько увеличивая свою толщину (см. рис. 1.23) и имея перед собой зоны подогрева и сушки шихты. Ниже располагаются

зоны сырой шихты и постели. Температура в зоне горения твердого топлива высокая (1200 - 1500°C) и достаточная для плавления вещества шихты. После выгорания твердого топлива расплав охлаждается и начинается его кристаллизация с образованием агломерата. Готовый агломерат, таким образом, является продуктом кристаллизации железистого расплава. По мере движения зоны горения твердого топлива толщина слоя готового агломерата непрерывно увеличивается и к концу процесса агломерат занимает весь объем чаши (см. рис. 1.23).

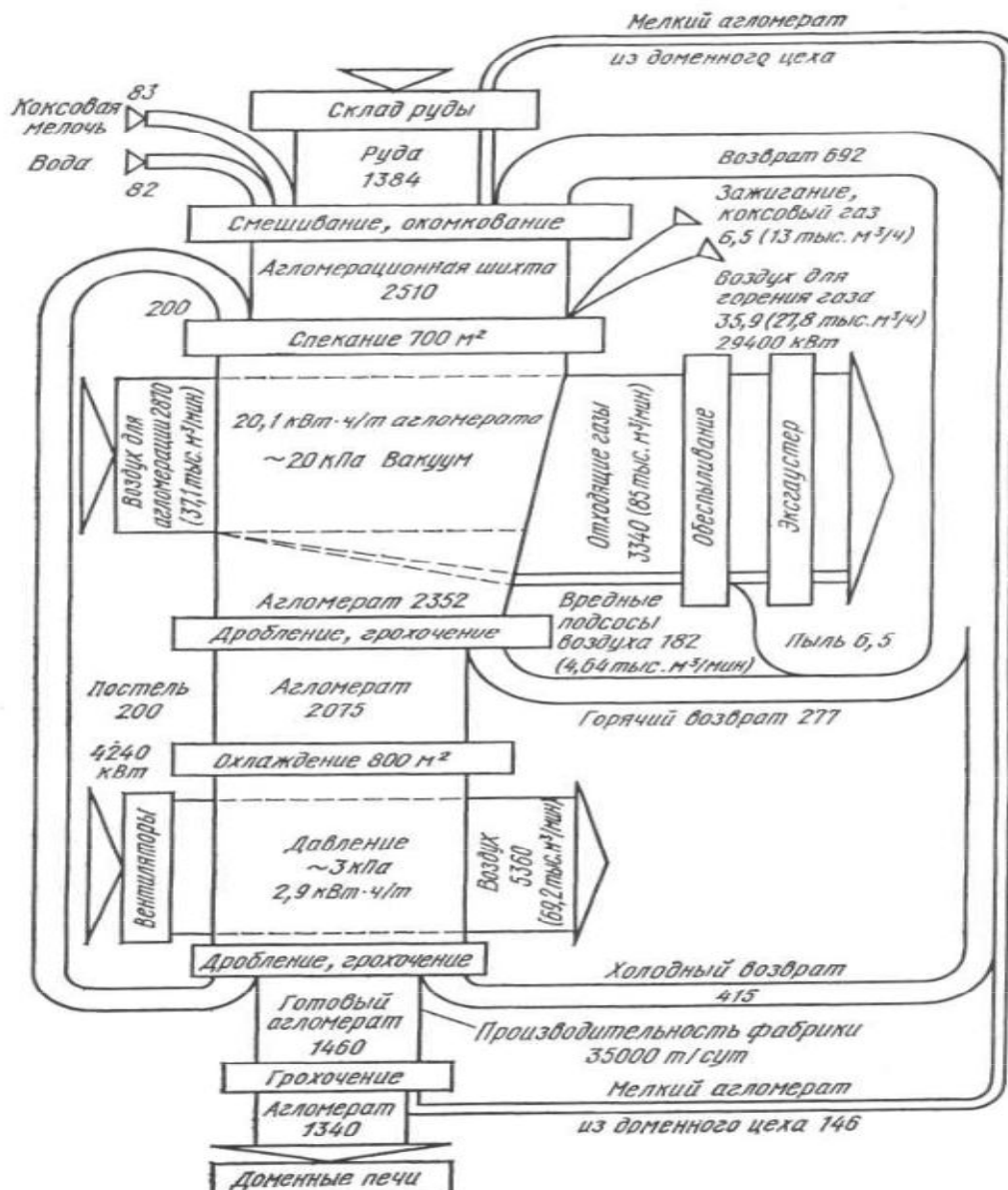


Рис. 1.24 - Материальный баланс агломерационной фабрики  
(количества материалов, т/ч)

Скорость процесса агломерации характеризуется вертикальной скоростью спекания ( $v$ , мм/мин). Это скорость движения зоны высоких температур. При ее вычислении исходят из времени спекания ( $\tau$ , мин) и высоты ( $H$ , мм) спекаемого слоя  $v = H/\tau$ .

Продолжительность спекания определяется по достижению максимальной температуры отходящих газов. На аглофабриках страны в зависимости от газопроницаемости шихты вертикальная скорость спекания колеблется в пределах 20 - 30 мм/мин. Продолжительность агломерации составляет соответственно 8 - 12 мин. Показатели спекания и качества агломерата приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Показатели спекания и качества агломерата на аглофабриках

Показатель	Среднее значение по аглофабрикам
Вертикальная скорость спекания, мм/мин	21,6
Высота спекаемого слоя, мм	280
Доля концентратов в железорудной части шихты, %	65
Температура шихты перед началом спекания, °С	45
Разрежение, кПа	8
Температура зажигания, °С	1150-1300
Удельная производительность, т/(м <sup>2</sup> ч)	1,21
Расход:	
электроэнергии, кВт ч/т агломерата	29
воды, м <sup>3</sup> /т агломерата	2
газов, м <sup>3</sup> /т агломерата:	
доменного	8,7
коксового	6,4
природного	3,0
Количество оборотного продукта возврата в агломерате, %	25,3
Простой аглолент, %	9
В том числе текущие	4,2
Основность агломерата CaO/SiO <sub>2</sub>	1,29
Содержание, %:	
железа в агломерате	51,7
FeO в агломерате	14,0
мелочи (< 5 мм) в агломерате в скипах доменных печей	16,9

Чашевые агломерационные установки периодического действия характеризуются относительно низкой производительностью, так как почти половина рабочего времени при их эксплуатации уходит на загрузку чаш шихтой, зажигание и выгрузку готового агломерата. С изобретением в 1906

г. непрерывно действующей ленточной агломерационной машины строительство крупных чашевых агломерационных установок было сокращено и в настоящее время во всем мире не более 3% агломерата изготавливается на установках этого типа.

Первая ленточная агломерационная машина, конструкция которой была предложена в 1906 г. американцами А. Дуайтом и Р. Ллойдом, вошла в эксплуатацию в 1911 г. в г. Бедсборо (США, шт. Пенсильвания). Машины этого типа получили широкое распространение во многих странах. В настоящее время в мире работает более 1000 аглолент суммарной производительностью до 450 млн. т. агломерата в год.

Ход процесса спекания на конвейерных машинах показан на рис. 1.25.

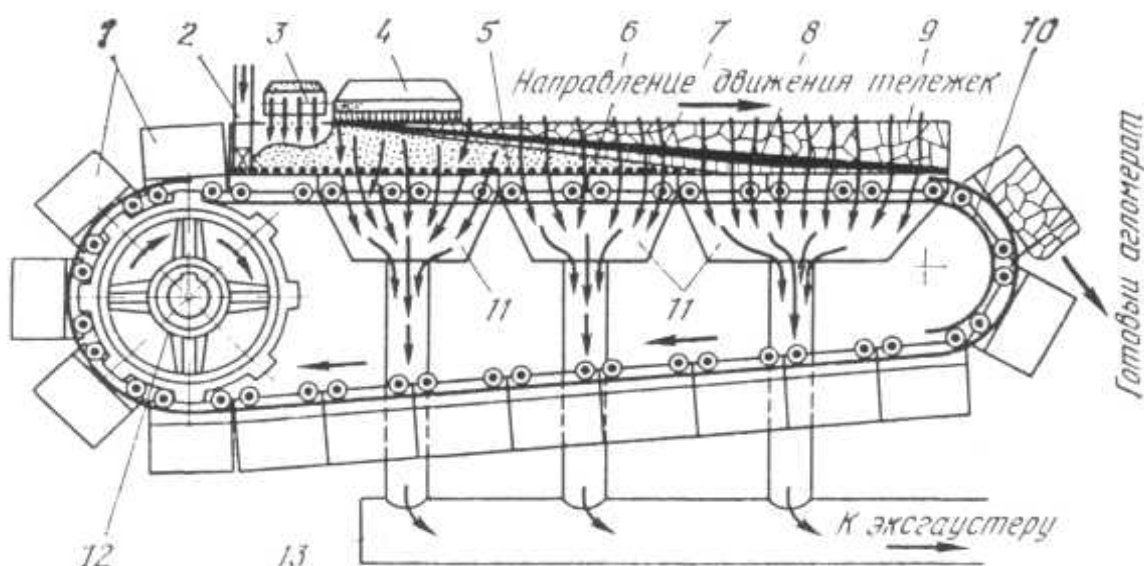


Рис. 1.25 - Схема, иллюстрирующая ход процесса спекания на агломерационной машине ленточного типа:

1 – спекательные тележки-паллеты; 2 – укладчик постели; 3 – челноковый питатель аглоленты шихтой; 4 – газовый зажигательный горн; 5 – постель; 6 – зона сырой шихты; 7 – зона сушки и подогрева шихты; 8 – зона горения твердого топлива; 9 – зона готового агломерата; 10 – разгрузочный конец машины; 11 – вакуум-камеры; 12 – ведущая звездочка привода ленты; 13 – сборный газопровод.

Ленточная агломерационная машина представляет собой замкнутую цепь движущихся спекательных тележек - паллет, перемещающихся по рельсам верхней горизонтальной рабочей ветви машины под действием

звездочек привода (12), а по рельсам нижней наклонной ( $2 - 3^\circ$ ) холостой ветви машины в перевернутом положении под действием горизонтальной составляющей собственного веса.

Захват паллет с холостой ветви и транспортировка их на верхнюю рабочую ветвь машины также осуществляются с помощью звездочек привода (12). На стальной раме каждой паллеты монтируется три ряда колосников. Таким образом, паллета представляет собой движущуюся колосниковую решетку. Во время движения по рабочей ветви паллеты проходят под вакуум-камерами (11), соединенными через сборный газопровод (13) с эксгаустером.

Специальное уплотнение препятствует прососу воздуха в вакуум-камеры через стык с движущимися паллетами. Спекательные тележки движутся по рабочей ветви машины одна за другой без разрывов или зазоров. Просос воздуха между тележками в вакуум-камеры исключается, так как рабочая ветвь агломашины заполнена шихтой.

### **1.5.2 Общие сведения о производстве окатышей**

Технологическая схема получения окатышей представляет собой комбинацию двух этапов: формирование окатышей (гранул) путем окомкования влажных концентратов с добавками флюсов (известняка) и вяжущих добавок (бентонит) на окомкователях и упрочнение гранул (обжиговым или безобжиговым способами) для придания окатышам прочности, необходимой для хранения, транспортировки к доменным цехам и проплавки их в доменных печах.

Процесс образования сырых окатышей начинается при увлажнении материала водой. Капля воды при контакте с тонкоизмельченным материалом сохраняет свой размер и зерна концентрата переходят внутрь капли. Этот процесс продолжается до тех пор, пока вся вода не израсходуется на поглощение зерен. В месте падения капли материал переувлажняется, образуется пленка воды, обволакивающая некоторое количество частиц. Под действием механических сил при перемешивании частиц концентрата происходит их сближение, вода вытесняется на поверхность и образует жидкостные мостики, которые частицы концентрата соединяют в комок. В результате образуются почти пластичные сгустки материала неправильной формы.

После кратковременного взаимодействия частиц в окомкователе происходит их перестройка и окомкование, образуются сферические пористые зародыши окатышей. Этот переход от сгустков к зародышам происходит, как правило, очень быстро и требует минимального числа оборотов окомкователя.

Процесс образования зародышей, как первого этапа образования сырых окатышей, складывается из трех стадий: а) образования трехфазных зародышей комков (частицы, вода, воздух); б) быстрый рост комков (вытеснение воздуха); в) образование двухфазного комка (частицы и вода).

Наглядное представление о делении процесса окомкования на несколько стадий дает рис. 1.26. форма кривых и расположение их отдельных частей в значительной степени зависят от изменения удельной поверхности (крупности частиц) и влажности комкуемого материала.

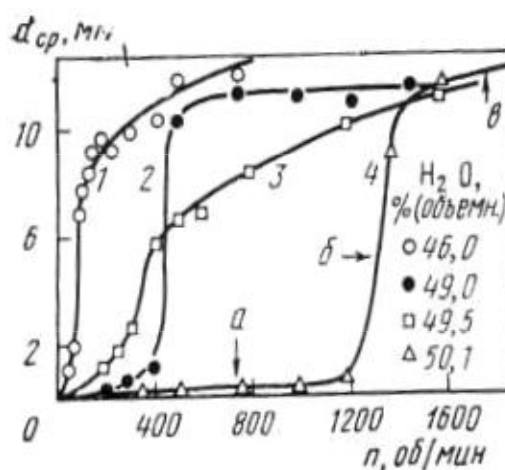


Рис. 1.26 - Влияние частоты вращения окомкователя  $n$  на средний диаметр окатышей  $d_{ср}$  при удельной поверхности материалов  $S$ ,  $м^2/г$ :

1,3 - 0,32; 2 - 0,49; 4 - 0,71; а, б, в - этапы окомкования.

Ведущим фактором, определяющим прочность сцепления частичек во влажном состоянии, является удельная поверхность материала, которая тем больше, чем выше содержание наиболее мелких фракций. Однако величина суммарной поверхности частиц шихты и конечные показатели процесса производства обожженных окатышей имеют между собой сложные связи. Так, рост удельной поверхности вызывает рост оптимальной влажности концентрата (~ 1,25 % на каждые дополнительные 100  $см^2/г$ ), что приводит к снижению производительности обжиговых машин примерно на 1,2 %.

Более плотные сырые окатыши вызывают снижение скорости и конечную степень окисления, что отрицательно влияет на качество обожженных окатышей. Для каждого вида шихты существует оптимальная величина поверхности частиц, значение которой составляет 1300 - 1500 см<sup>2</sup>/г.

Другим важным фактором, влияющим на окомкование, является содержание влаги в шихте, которое определяют экспериментально.

Сырые окатыши должны обладать достаточной прочностью во избежание деформации и разрушения при их доставке к обжиговому агрегату, а также хорошей термостойкостью, т.е. способностью не разрушаться при обжиге. Для усиления этих свойств в шихту окатышей вводят связующие добавки, главным образом, бентонит, который в количестве 0,5 - 1,5 % вводят в шихту перед окомкованием. Бентонит - это глины, отличающиеся тонкой дисперсностью и высокой степенью набухаемости при увлажнении. Бентонит в основном состоит из монтмориллонита  $(Al, Mg)_{2-3} (OH)_2 \cdot (Si_4O_{10}) \cdot nH_2O$  и близких к нему по составу минералов. Часть катионов кристаллической решетки способна замещаться ионами  $Ca^{2+}$  и  $Na^{1+}$ . При увлажнении бентонит интенсивно поглощает воду, увеличиваясь в объеме в 15-20 раз. Выбор бентонита обусловлен его способностью при увлажнении образовывать гели с чрезвычайно развитой удельной поверхностью (600 - 900 м<sup>2</sup>/г), которая примерно в 7 раз больше поверхности частиц других сортов глины. Бентонит увеличивает пористость сырых окатышей, что благоприятно сказывается на скорости удаления влаги во время сушки окатышей без снижения их прочности.

Из-за ограниченности запасов бентонита и удаленности его месторождений от мест потребления он является дорогим материалом, поэтому следует искать более распространенные и дешевые связующие материалы. На современных фабриках окомкования сырые окатыши получают в окомкователях барабанных и тарельчатых (или чашевых) типов. Барабанный окомкователь (рис. 1.27) представляет собой цилиндрический барабан с гладкой внутренней поверхностью, который устанавливают под углом к горизонту (до 8 - 9°), и вращающийся на катках (частота вращения 7 - 11 мин<sup>-1</sup>). Зародыши окатышей при движении в барабане под действием силы тяжести и центробежной силы прижимаются к поверхности барабана. При этом на них накатывается слой концентрата мелкой фракции.

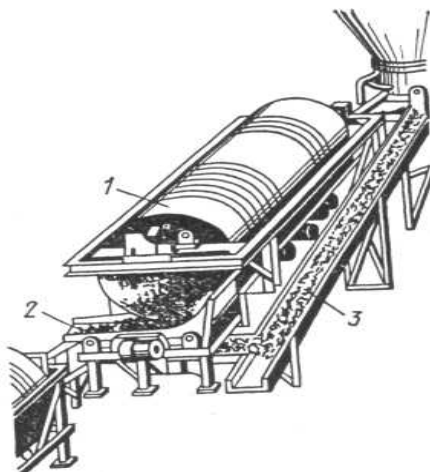


Рис. 1.27 - Барабанный окомкователь:

1 – барабан; 2 – грохот для отсева мелочи от сырых окатышей; 3 – циркуляционная нагрузка.

Размеры промышленных барабанов достаточно велики: диаметр 3 м и более, длина до 14 м. Производительность таких агрегатов по сырым окатышам составляет 90 - 100 т/ч. За барабаном-окомкователем устанавливают механический грохот, отсеивающий окатыши мелкой фракции (как правило,  $< 6 - 8$  мм). Иногда грохот совмещают с барабаном в его разгрузочной части. Мелкая фракция, или циркуляционная нагрузка, составляющая 150 - 400% (по отношению к кондиционной фракции окатышей), специальным транспортером возвращается в загрузочное отверстие барабана. Использование циркуляционной нагрузки имеет большое значение для окомкования, так как в барабан подается большое количество зародышей (мелких окатышей), служащих центрами окомкования. Этим обеспечивается высокая стабильность работы барабанных окомкователей, что является их несомненным преимуществом. Для равномерной выгрузки материала из барабана в его разгрузочной части имеются специальные спиралевидные вырезы. Предохранение внутренней поверхности барабана от абразивного воздействия комкуемым материалом и обеспечение условий для его перекатывания осуществляются гарнисажем (футеровкой), т.е. защитным слоем из этого же материала. Нормальный ход окомкования обеспечивается при оптимальном слое гарнисажа. Обрушение гарнисажа приводит к повышенному выходу некондиционных фракций. Для контроля толщины гарнисажа предусмотрены специальные очистные устройства (ножи), которые, кроме того, служат для создания на



поверхности гарнисажа определенной шероховатости, улучшающей качество окомкования. Чашевые, или тарельчатые, окомкователи (рис. 1.28) представляют собой наклонно установленный (под углом  $45 - 60^\circ$ ) диск с бортом. Исходная шихта, загружаемая во вращающуюся чашу, за счет силы трения между бортом и днищем поднимается на некоторую высоту. Скатываясь по наклонному днищу, зародыши накатывают на себя слой тонкого концентрата, превращаясь в частицы шарообразной формы. Учитывая, что частицы больших размера и массы при вращении тарели могут подниматься на большую высоту по борту, высота борта регулирует конечный размер сырых окатышей.

Диаметр тарели современных промышленных грануляторов составляет  $5 - 7$  м. Их удельная производительность зависит от свойств шихты и достигает  $90$  т/ч. Тарельчатые грануляторы, уступая барабанным в производительности и стабильности, обеспечивают получение более равномерных по крупности окатышей. Для тарельчатых окомкователей, как и для барабанных, важное значение имеют сохранение качественного слоя гарнисажа, правильный выбор угла наклона и скорости вращения чаши, а также влажности материала.

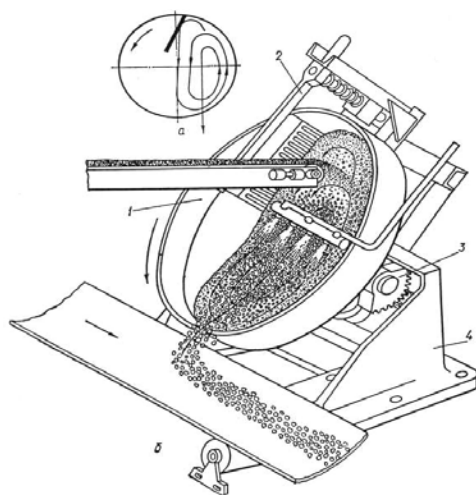


Рис. 1.28 - Схемы движения материалов в грануляторе (а) и общий вид тарельчатого гранулятора (б): 1 – чаша; 2 – установка скребков; 3 – механизм изменения угла наклона; 4 – рама гранулятора

Механическая прочность сырых окатышей должна быть достаточной, чтобы не произошло их разрушение при транспортировке к обжиговым агрегатам. Обычно статические и динамические нагрузки моделируют

испытаниями соответственно на раздавливание (сопротивление сжатию, кг/ок) и сбрасывание (удар, раз). Испытание на раздавливание проводят путем сжатия окатыша с целью определения усилия, при котором окатыши деформируются или разрушаются. Минимальное сопротивление раздавливанию одного окатыша должно составлять 9 Н для окатышей диаметром 9,5 мм.

При испытании на сбрасывание важно правильно выбрать высоту. В соответствии с реальными уровнями высот транспортеров при перегрузке высота сбрасывания должна быть не менее 300 мм. Сырые окатыши должны выдерживать без разрушения не менее 15 сбрасываний с высоты 300 мм.

В настоящее время более 99% промышленных окатышей получают путем высокотемпературной обработки в обжиговых агрегатах. В производственных условиях используют три типа агрегатов: конвейерные машины, шахтные печи и комбинированные установки. Для обжига в основном применяют конвейерные машины. Схема производства окатышей с использованием конвейерной обжиговой машины представлена на рисунке 1.29.

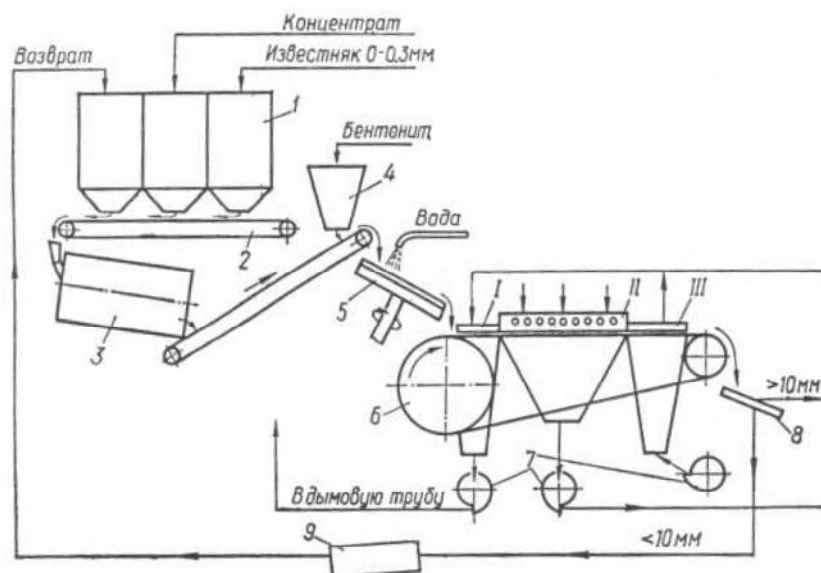


Рис. 1.29 - Схема производства окатышей:

1 – шихтовые бункеры; 2 – шихтовый транспортёр; 3 – смесительный барабан; 4 – бункер для бентонита; 5 – дисковый гранулятор; 6 – обжиговая машина; 7 – вентиляторы; 8 – грохот; 9 – мельница измельчения возврата.

Зоны обжиговой машины: I – сушки; II – обжига; III – охлаждения

На рис. 1.30 приведена конструкция шахтных печей. Шахтные печи особенно широко применяли в начальный период развития производства окатышей.

Печи работают по принципу противотока: горячие газы поднимаются сквозь столб опускающихся окатышей. Для горения используют жидкое или газообразное топливо, сжигаемое в выносных топках, расположенных по обеим сторонам шахты печи. В верхней части печи происходят сушка, подогрев и обжиг окатышей, а в нижней - охлаждение окатышей холодным воздухом до 100 - 150°C. Температура отходящих газов составляет 150 - 200 °C.

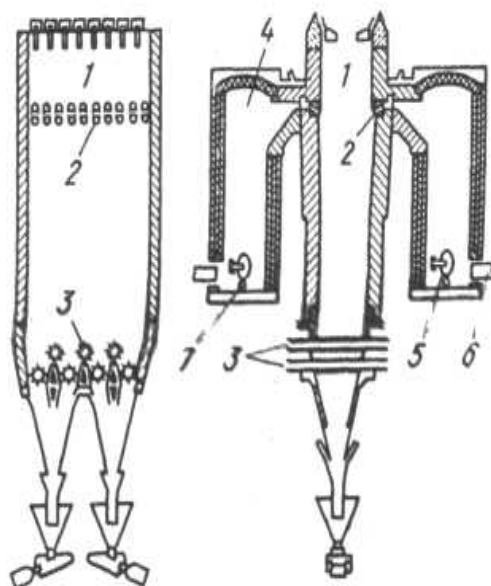


Рис. 1.30 - Шахтная печь:

1 - зона нагрева; 2 - зона охлаждения; 3 - валки, дробящие спекы; 4 - камера горения; 5 - горелка; 6 - труба; 7 - подвод воздуха

Процесс обжига в противотоке отличается совершенством теплообмена, обеспечивающего высокую степень усвоения теплоты, поэтому для шахтных печей характерен низкий расход теплоты. При обжиге магнетитовых окатышей расход теплоты находится в интервале 380 - 630 МДж/т окатышей.

Различие конструкций шахтных печей главным образом сводится к способу использования воздуха после охлаждения окатышей.

Производство окатышей в шахтных печах характеризуется низкими

эксплуатационным затратами. Исключается необходимость сложных в изготовлении и обслуживании высокотемпературных дымососов. Однако максимальная годовая производительность печей этого типа не превышает 0,5 млн. Шахтные печи приспособлены для производства неофлюсованных окатышей.

Конвейерная машина по устройству аналогична агломерационным машинам ленточного типа, но приспособлена для работы при более высоких температурах. Отходящие газы отсасываются не одним эксгаустером, как при агломерации, а несколькими. В соответствии с технологией процесса обжига для лучшего использования теплоты машина разделена на технологические зоны, перекрытые сверху специальными секциями горна. Тепловой режим в каждой секции устанавливается, как правило, независимо от режима других секций. Газы из каждой зоны отсасываются отдельными дымососами. Обычно конвейерная машина состоит из следующих зон: сушки (одна или две секции), подогрева, обжига (от одной до трех секций), рекуперации и охлаждения.

Схема газопотоков, принятая в настоящее время для большинства конвейерных обжиговых машин, предусматривает реверс теплоносителя в зоне сушки, устройство двух зон охлаждения и прямой переток из первой зоны охлаждения в зоны подогрева, обжига и рекуперации (рис. 1.31). Нагретый воздух из колпака второй зоны охлаждения подается во вторую зону охлаждения для прососа его сверху вниз и по мере необходимости в горелки зон сушки, подогрева, обжига и рекуперации. Так, конструкция обжиговых машин фирм «Лурги» имеет следующее распределение площади по зонам: сушки 20%, подогрева и обжига 35%, рекуперации 7%, охлаждения 38%. Такие машины установлены на СевГОКе в Кривом Роге.

Площадь отечественных обжиговых машин составляет 108, 306 и 520 м<sup>2</sup> (рис. 1.31). Основные характеристики этих машин приведены в табл. 1.11.

Совершенствование системы газопотоков конвейерных обжиговых машин идет по пути сочетания продува и прососа теплоносителя через слой окатышей с максимальным использованием теплоты газов, отходящих из зон обжига, рекуперации и охлаждения.

Наиболее дорогостоящей и тяжелой частью конвейерной машины являются обжиговые тележки (паллеты), составляющие 60 - 70 % ее массы и

изготавливаемые из легированных жаропрочных сталей. Поэтому снижение массы паллет и увеличение срока их службы могут дать значительный экономический эффект. Стойкость паллеты лимитирует ее ширину, а следовательно, и площадь машины. Проблему стойкости паллет решают путем создания тележки с составным корпусом, разделенным по высоте на 2 - 3 части, и применения донной и бортовой постели из обожженных окатышей. Колосники обжиговых тележек выполняют из чугуна, углеродистых сталей (~2,3% С), высоколегированных хромоникелевых сталей (25-30% Cr и 3-15 % Ni).

Таблица 1.11

Характеристика конвейерных машин

Показатели	Тип обжиговой машины		
	ОК-7-108 ССГОКа	ОК-1-306 СевГОКа	ОК-1-520 МихГОКа
Площадь машины, м <sup>2</sup>	108	306	520
Площадь зоны, м <sup>2</sup> /°:			
сушки	20/18,5	63/20,6	104/20
подогрева	20/18,5	27/8,8	32/6,15
обжига	22/20,4	81/26,5	144/27,7
рекуперации	10/9,2	18/5,9	32/6,15
охлаждения	36/38,2	117,8/38,2	208/40
Длина, м	54	102	130
Ширина, м	2	3	4
Скорость движения тележек, м/мин	0,5-3,0	0,62-3,7	1,8-5,6
Высота слоя, мм:			
донной постели	70	100	100
бортовой постели	300	350	300
сырых окатышей	300	350	300
Производительность, т/(м <sup>2</sup> ч)	0,84	0,85	0,75
Расход электроэнергии, кВт/ч	59,4	56,9	62,0

Современные обжиговые конвейерные машины имеют высокую агрегатную производительность (3 млн. т/год и выше), позволяют регулировать режим обжига, приспособлены к производству различных видов окатышей из любых концентратов, отличаются простотой конструкции.

К недостаткам конвейерных машин следует отнести необходимость применения для изготовления тележек жаропрочных сталей и высокотемпературных дымососов, что усложняет обслуживание машин и

повышает эксплуатационные расходы на получение окатышей. Конвейерные машины характеризуются также повышенным расходом теплоты на процесс (850 - 1250 МДж/т и выше).

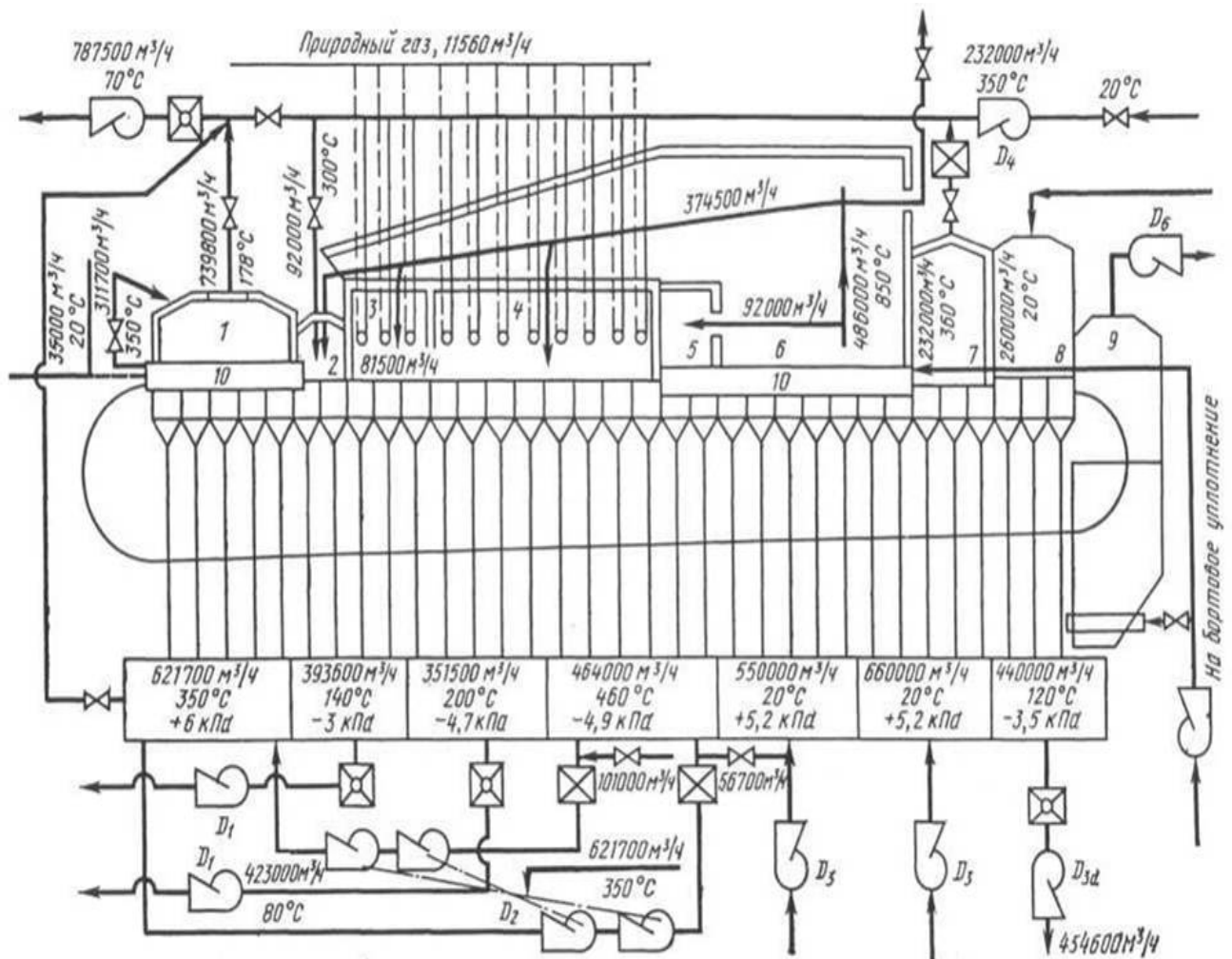


Рис. 1.31 - Схема устройства обжиговой машины ОК-520  
(ширина ленты 4 м):

1, 2 — зоны сушилки; 3 — зона подогрева; 4 — зона обжига; 5 — зона рекуперации; 6— 8 — три зоны охлаждения окатышей; 9 — бункер-выравниватель температуры окатышей; 10 — бортовое уплотнение; D — дымососы; цифры у прямых — расход, температура и давление газов

Для обжига окатышей используют также комбинированный агрегат (рис. 1.32) который включает: облегченную конвейерную машину для сушики и подогрева окатышей и трубчатую вращающуюся печь для высокотемпературного обжига.

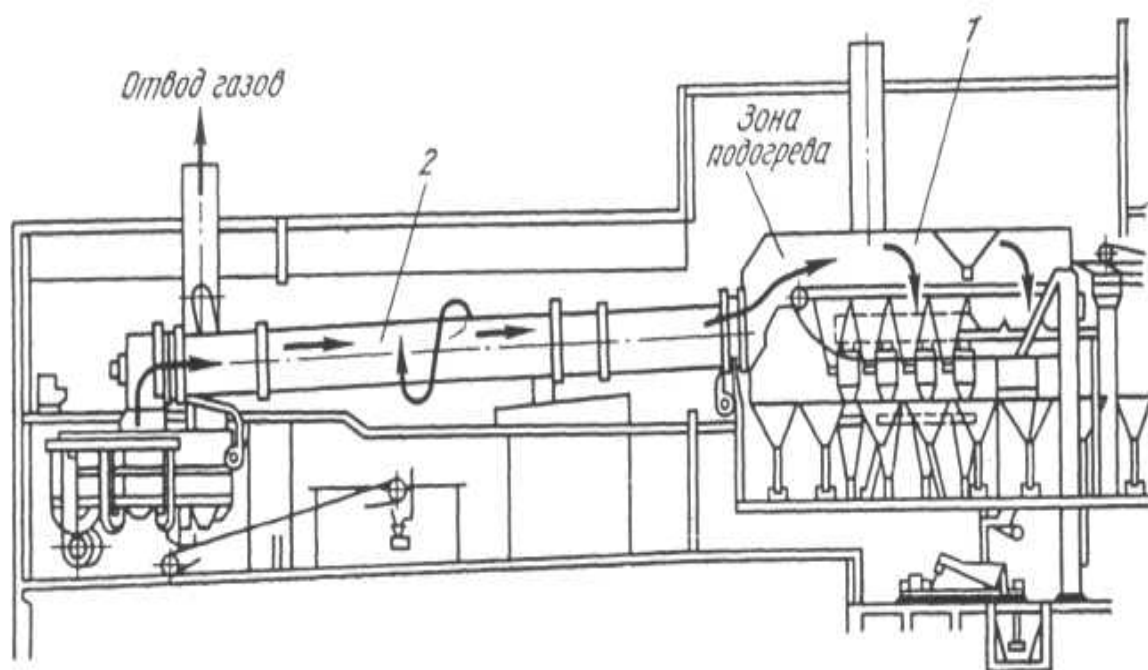


Рис. 1.32 - Комбинированный агрегат колосниковая решетка — трубчатая печь: 1 — конвейерная машина; 2 — трубчатая печь

Низкотемпературные процессы сушки и подогрева протекают на конвейерной машине, высокотемпературные — в футерованной огнеупорами печи. Газы, отходящие из трубчатой печи, просасываются сквозь слой окатышей на колосниковой решетке вначале в зоне подогрева, а затем в зоне сушки, поэтому расход теплоты на процесс сравнительно невелик и составляет 650 - 920 МДж/т окатышей. Число высокотемпературных дымососов сокращается до 1 - 2 по сравнению с 3 - 4 на конвейерной машине. На установке можно поддерживать наиболее высокие температуры обжига.

Недостатками этого агрегата являются настылеобразование в трубчатой печи из-за местных явлений оплавления, применение низкого слоя окатышей на конвейерной машине, увеличение продолжительности обжига, повышенные требования к прочности подогретых окатышей. В нашей стране по такой схеме работает фабрика окомкования Полтавского ГОКа.

На основании опытных данных можно сделать вывод, что показатели производства окатышей в трех типах применяемых обжиговых агрегатов близки. Суммарные эксплуатационные затраты отличаются на величину ~ 7%.

## РАЗДЕЛ 2

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОКОМКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Измельченные железорудные материалы относятся к гидрофильным дисперсным системам, для которых характерно интенсивное взаимодействие с водой. Система измельченный дисперсный железорудный концентрат - вода стремится снизить свою энергию путем уменьшения поверхностного натяжения на границе раздела фаз и дисперсности. Иными словами, данная система отличается термодинамическим стремлением к окомкованию. Способность к образованию прочных гранул в процессе окомкования у железных руд и концентратов не одинаковая, так как эти материалы имеют различную комкуемость.

Комкуемость нельзя определить однозначно, потому что она является результатом одновременного действия: гранулометрического состава материала, формы и свойств поверхности зерен, химико-минералогического состава.

Понятие «комкуемость» включает в себя скорости образования и роста размеров окатышей. Обычно принимают, что критерием скорости образования и роста размера окатышей является их прочность. Комкуемость шихтовых материалов можно качественно оценить путем определения прочности сырого окатыша.

#### 2.1 Характеристика комкуемых материалов

##### 2.1.1 Гранулометрический состав

Гранулометрический состав тонкоизмельченного концентрата можно оценить, определяя средние размеры зерен. При определении средних размеров каждой фракции необходимо обратить внимание на интервал распределения зерен. Для характеристики зернистости влажных материалов применяется параметр зернистости  $x_0$  (диаметр сфер с одинаковой удельной поверхностью  $O_v$ ), который вычисляется из отношения

$$x = \frac{6}{O_v}, \quad (2.1)$$



Удельная поверхность единицы объема тонкоизмельченного дисперсного материала  $O_v$  - рассчитывается исходя из распределения зерен по фракциям  $\text{см}^2/\text{см}^3$ :

$$O_v = 6f \sum \left( \frac{\Delta D}{x} \right), \quad (2.2)$$

где  $f$  - коэффициент геометрической формы частиц (для сферических частиц  $f = 1$ );

$\Delta D$  - шаг интервала крупности;

$x$  - размер зерна в середине интервала.

Главным фактором, определяющим механическую прочность сырых окатышей, является размер зерна. По теории Румпфа, прочность сырого окатыша обратно пропорциональна размерам зерен, т.е. уменьшение размера зерен комкуемого концентрата ведет к повышению прочности сырых окатышей за счет увеличения числа контактов между частицами.

Таким образом, для улучшения способности материалов к окомкованию и повышения механической прочности сырых окатышей размеры зерен концентрата должны быть как можно меньшими.

Сырые окатыши удовлетворительной прочности можно получить и при определенном соотношении количества крупных зерен и тонкодисперсных коллоидных частиц. Установлено, что помол концентрата необходимо вести до размеров зерна менее 0,2 мм. Однако существуют и более жесткие требования, в соответствии с которыми весь материал размалывают, например, до фракции менее 0,15 мм, в том числе 75 % материала - до фракции менее 0,04 мм. В некоторых случаях требования к тонкости помола еще выше - 85-90 % материала должны быть измельчены до фракции менее 0,04 мм. Верхняя граница размеров зерен концентрата для получения сырых окатышей с удовлетворительной прочностью менее 0,15 мм. Оказывается, что успешно можно окомковать концентраты, содержащие фракцию 2-3 мм, но при определенном количестве тонкоизмельченного материала. Например, были получены окатыши лимонитовых руд, содержащие зерна диаметром 5 мм.

Размер зерен концентрата, получаемый при измельчении зависит от типа руды. Минералогический состав концентрата влияет на степень измельчения, главным образом на содержание фракции  $< 0,05$  мм. Свойства сырых окатышей существенно зависят так же от доли глинистых составляющих с коллоидными

свойствами. При окомковании концентратов разной зернистости, включая крупный лимонитовый, получены сырые окатыши с приблизительно одинаковыми прочностными характеристиками. Это можно объяснить тем, что концентрат более тонкого помола в водной среде не содержит глинистую составляющую, а лимонитовый концентрат более грубого помола содержит 15 % глинистых составляющих.

Комкуемый концентрат или смесь концентрата с добавками флюса можно считать системой, состоящей из крупнодисперсных (известняка) и коллоидных (бентонит) материалов. После равномерного и достаточного увлажнения эта система преобразуется в гетерогенную, состоящую из твердой фазы находящейся в контакте с жидкой средой. Обычно количество влаги определяется объемом пор окатышей.

Комкуемость концентратов и прочность сырых окатышей зависит от доли коллоидных частиц в шихте.

Прочность сцепления частиц во влажном сыпучем материале зависит от их размера, чем меньше размер зерен, тем ближе могут быть сдвинуты их поверхности, тем больше оказывается сила взаимного притяжения. Благодаря дроблению даже плохо комкующихся материалов значительно облегчается формирование гранул.

В гранулируемом материале наряду с мелкими частичками должно быть определенное количество крупных. При заполнении порозности между кусочками крупного материала мелкими зернами увеличивается площадь соприкосновения частиц, уменьшается пористость, благодаря чему растет величина сил трения (механического сцепления) и повышается прочность гранул.

Влияние гранулометрического состава сыпучего материала на его пористость состоит в следующем:

1. Минимальная пористость сыпучего материала получается в том случае, когда отношение диаметров зерен отдельных фракций, составляющих смесь, превышает 16.

2. Отношение количества каждой фракции к предыдущей (более крупной) составляет  $3/7$  (0,428) и в общем виде может быть выражено формулой убывающей геометрической прогрессии:

$$x = a \cdot 0,428^{n-1}, \quad (2.3)$$

где  $x$  - содержание данной фракции, %;

$a$  - содержание самой крупной фракции; определяется из формулы суммы членов геометрической прогрессии:

$$S_n = 100\% = \frac{a(1 - 0,428^n)}{1 - 0,428}, \quad (2.4)$$

где  $S_n$  - общее количество смеси;

$n$  - число фракций.

Пористость такой смеси убывает также по закону геометрической прогрессии со знаменателем 0,5, т.е. пористость смеси из  $n$  фракций в два раза меньше пористости смеси, составленной из  $(n-1)$  фракций. В табл. 2.1 приведены некоторые данные для ряда смесей.

Таблица 2.1

Влияние состава шихтовой смеси на её пористость

Число фракций	Содержание каждой фракции смеси	Пористость смеси, %
2	70,0; 30,0;	$36^* \cdot 0,5 = 18,0$
3	62,0; 26,6; 11,4	$18 \cdot 0,5 = 9,0$
4	59,3; 25,3; 10,8; 4,6	$9 \cdot 0,5 = 4,5$
*Пористость одной фракции.		

3. Внесение одной промежуточной фракции в смесь, состоящую из фракций с отношением диаметров зерен, равным 16, увеличивает пористость.

4. Если к смеси из нескольких фракций, взятых в определенных массовых отношениях, с одинаковыми отношениями диаметров зерен добавлена другая смесь, составленная из такого же количества фракций, с теми же массовыми и размерными отношениями, но с другими абсолютными размерами диаметров частиц, то пористость такой сложной смеси не изменяется.

Знание этих основных положений позволит сознательно оценивать качество комкуемого материала для получения максимальной плотности, а, следовательно, и максимальной прочности комков.

Прочность сцепления материала во влажном состоянии определяется не только суммарной пористостью слоя, но и количеством пор различного размера. Все поры в сыпучем материале делят на три группы: **микрокапилляры** размером  $< 10^{-5}$  см; **макрокапилляры** размером  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  см; **поры**  $> 10^{-3}$  см, в которых поведение влаги необходимо рассматривать с учетом сил тяжести.

### 2.1.2 Форма и поверхность зерен

Форма и поверхность зерен определяются минералогическим и химическим составом, а также в большей степени измельчением комкуемых материалов. Форма и поверхность зерен оказывают влияние на их комкуемость.

Комкуемые материалы представлены частицами разной формы: многогранники, сферы, пластинки, разветвленные дендриты. Для прочности сырых окатышей решающей является суммарная поверхность контактов частиц в комкуемой смеси, которая будет самой большой в случае многогранников. Особенно нежелательна форма разветвленных дендритов (пиритные огарки): при окомковании между этими зернами образуются только точечные контакты и возникают капилляры больших диаметров.

Частицы угля и кокса имеют форму пластин, что является одной из причин их плохой комкуемости.

Поверхность частиц комкуемых материалов характеризуется шероховатостью. Зерна с шероховатой и пористой поверхностью лучше смачиваются и способны «взаимозаклиниваться», что вызывает увеличение оптимального количества воды за счет увеличения расстояний между поверхностями. В результате этого уменьшается сила взаимодействия поверхностей. Вода в первую очередь заполняет шероховатости на поверхности (рис. 2.1), вследствие чего прямое взаимодействие поверхностей заменяется взаимодействием адсорбированных тонких пленок воды.

Отличие между поверхностями комкуемых материалов необходимо искать и в характере элементарных частиц. Полярная поверхность возбуждает вокруг себя электрическое поле без внешнего вмешательства. Эту поверхность образуют ионы, полярные молекулы или группы, которые в основном обладают такими же свойствами, как ионы, молекулы или группы, попавшие в сферу их влияния, и могут адсорбироваться на поверхности частиц.

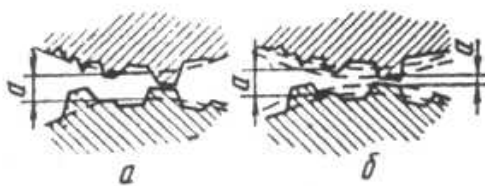


Рис. 2.1 - Модель контакта двух реальных поверхностей в отсутствие (а) и в присутствии (б) пленки воды

Ионы полярной поверхности имеют значительную силу притяжения на относительно больших расстояниях (в 1,5-2 раза превышающих постоянную решетку). Это означает, что группировка молекул или ионов может возникнуть и на расстояниях, больших радиуса ионов.

Расположение положительных и отрицательных ионов на поверхности твердой фазы может быть гомогенным (рис. 2.2, а) или гетерогенным (рис. 2.2, б).

Тонкоизмельченные концентраты, используемые для производства окатышей, содержат зерна с разным зарядом поверхностного слоя. В поверхностном слое оксидов железа преобладает положительный заряд, тогда как поверхности глинистых составляющих концентратов и бентонитов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) заряжены отрицательно.

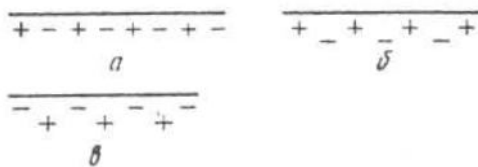


Рис. 2.2 - Распределение ионов на поверхности твердой фазы

**Магнетит** ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) имеет сложное кристаллическое строение с решеткой типа шпинели.

Поверхностный потенциал магнетита в дистиллированной воде достигает около 1 мВ. Поскольку электрический заряд поверхности магнетита является небольшим, вокруг его зерен образуется тонкая гидросфера. Плотность адсорбированной пленки воды почти вдвое больше плотности окружающей воды.

Структуру **гематита** составляют группы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , расположенные в вершинах двух ромбоэдров, образующих общую элементарную решетку. Некомпенсированные ионы кислорода редко присутствуют на поверхностях зерен гематита, и возможность образования водородной связи с катионами жидкой фазы незначительна. Заряд поверхности гематита положителен.

**Сидерит** ( $\text{FeCO}_3$ ) кристаллизуется в тригональной сингонии. Кислород в решетке сидерита находится в форме иона  $\text{CO}_3^{2-}$  некомпенсированные атомы кислорода на поверхности ромбоэдров встречаются редко. В дистиллированной воде сидерит имеет положительный потенциал 6,5 мВ.

**Лимонит** ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), являющийся водным оксидом, содержит коллоидные частицы, которые на своей поверхности имеют значительное количество некомпенсированных электроотрицательных атомов кислорода, участвующих в образовании водородной связи.

**Рудные минералы** - продукты выветривания, содержат значительное количество коллоидных гидрооксидов железа. Количество адсорбированной ими воды со временем постепенно уменьшается и после ее полного удаления образуются безводные ангидриты, потерявшие коллоидные свойства. В лимоните много адсорбированной воды и поэтому он содержит большое количество коллоидных гидрооксидов. Характерным свойством минеральных коллоидов железа является их способность регидратировать, т.е. способность воспринимать удаленную воду. Гидраты оксидов железа имеют положительный заряд.

Поверхность **кварца** богата кислородными центрами. Ввиду его высокого полярного характера на поверхности возникает интенсивное силовое поле, которое в водной среде приводит к адсорбции молекул воды. Кварц в дистиллированной воде имеет отрицательный поверхностный потенциал - 35 мВ.

Значение электрокинетического потенциала поверхности влияет на величину сил адгезии. Минимальному электрокинетическому потенциалу соответствуют максимальные силы адгезии.

### **2.1.3. Химико-минералогический состав**

Химический состав железорудных концентратов является определяющим при оценке их пригодности для получения окатышей. Материалы, применяемые для производства окатышей, должны содержать более 60-65 % железа и не более 7% пустой породы.

В основном окомкованию подвергают магнетитовые концентраты. Изометрические зерна природных магнетитов хорошо окомковываются, кроме этого на процесс окомкования положительно влияет остаточный магнетизм. Гематитовые концентраты хуже окомковываются и для их обжига требуется больший расход энергии. По этой причине в некоторых случаях производят окатыши из смеси магнетитовых и гематитовых концентратов. Производство окатышей из концентратов, содержащих железо в отличной от гематита и магнетита форме, принципиально возможно, но встречается редко.

Повышение содержания железа в комкуемых концентратах ограничено затратами на обогащение руд и необходимостью в определенном количестве пустой породы для получения окатышей с требуемыми свойствами. Содержание пустой породы должно быть около 7%.

Вследствие уменьшения содержания  $\text{SiO}_2$  в гематитовых окатышах уменьшается их прочность в процессе восстановления. При достаточном количестве шлаковой связки в ходе обжига образуются пластические фазы, которые в период наибольшего воздействия разрушающих усилий во время восстановления уменьшают степень разупорядочения окатышей. Результаты работы показали, что из магнетитовых суперконцентратов, содержащих  $>71\%$  Fe,  $<0,5\%$   $\text{SiO}_2$ , можно приготовить окатыши с хорошими свойствами (прочностью 250-300 кг/окатыш). Такие суперконцентраты необходимо обжигать в нейтральной атмосфере при технологических параметрах, применяемых в случае обжига нефлюсованных окатышей.

В табл. 2.2 приводятся химический состав концентратов для производства окатышей.

Таблица 2.2

Химический состав (%) концентратов

Материал	Массовая доля компонентов, %											
	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MnO	TiO <sub>2</sub>	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	П.п.п S CO <sub>2</sub>
Концентрат: СевГОК-1,2	64,67	26,37	63,09	0,35	0,40	8,81	0,26	0,3	-	0,26	0,02	0,03 0,28
СевГОК-3	65,42	25,79	64,80	0,22	0,35	8,10	0,10	0,03	-	0,20	0,01	0,04 0,27
ЦГОК	65,88	25,2	66,11	0,19	0,25	7,52	0,14	0,05	0,03	0,07	0,04	0,02 0,18
ЦГОК	61,76	28,3	56,79	0,26	0,87	12,07	0,24	0,05	0,03	0,23	0,03	0,04 0,44
ЛебГОК	68,16	27,85	66,43	0,20	0,30	4,73	0,17	0,03	0,03	0,08	0,02	0,04 0,09
ОЭМК	70,00	29,40	67,33	0,15	0,16	2,70	0,11	0,01	-	-	0,01	0,02 -
МихГОК	63,76	24,39	63,99	0,24	0,21	10,09	0,08	0,02	0,01	0,25	0,03	0,01 -
КостГОК	66,23	27,73	63,80	0,14	0,14	7,44	0,24	-	-	-	0,03	0,37 0,11

Химико-минералогический состав концентратов оказывает влияние на комкуемость, механические свойства сырых окатышей, а так же на стойкость окатышей при быстром нагреве и на состав шлаковой связки.

Минералы, образующие железорудные концентраты, характеризуются определенной кристаллической решеткой, атомными и молекулярными силами, а также соответствующей энергией взаимодействия с молекулами воды.

Химико-минералогический состав концентратов влияет на смачиваемость поверхности и вследствие этого оказывает влияние на прочность сцепления частиц в сыром окатыше.

Комкуемость концентратов определяется так же физическими свойствами частиц концентрата: геометрической формой, шероховатостью, пористостью. Глинистые частицы с клеящими свойствами в значительной мере улучшают процесс окомкования: стабилизируют влажность и размер окатышей. Это связано со способностью ими поглощать избыточную влагу шихты в процессе окомкования.

Изменение химического состава пустой породы, например, увеличение содержания СаО, влечет за собой повышения основности шлаковой связки и изменение её свойств. При повторном нагреве окатышей при температуре выше 500 °С и их восстановлении связка в виде силикатов кальция и оливинов может способствовать их разбуханию и даже разрушению вследствие объемных изменений внутри окатыша.

#### **2.1.4 Смачиваемость и поверхностное натяжение**

На комкуемость концентратов влияет энергия поверхностных слоев, которая при наличии жидкой среды стимулирует возникновение сил сцепления, действующих в сырых окатышах. Уменьшение свободной энергии поверхности зависит от процесса, происходящего на границе раздела фаз.

Силы сцепления зависят от присутствия полярных радикалов и атомов с большим отрицательным электрическим потенциалом в поверхностном слое зерен концентрата. Присутствие полярных радикалов в поверхностном слое создает условия для образования водородных связей. С повышением полярности смачивающей жидкости возрастает склонность ее молекул образовывать водородные связи, что проявляется в значительном уменьшении поверхностной энергии.

Если диполь жидкости приблизится к поляризованной поверхности зерна концентрата, то он приобретает относительно этой поверхности потенциальную адсорбционную энергию, быстро уменьшающуюся с увеличением расстояния от поверхности. На поляризованной поверхности поляризованные молекулы не только адсорбируются, но частично или полностью ориентируются в направлении, перпендикулярном к поверхности адсорбента-концентрата. Молекулы воды, прежде всего, адсорбируются на отрицательно заряженных



поверхностях, более гидрофильных, чем поверхности с положительным зарядом.

Адсорбированные диполи воды всегда ориентированы в одном направлении, поэтому при ориентированной адсорбции полярных молекул воды поверхность не утрачивает полярности. На адсорбированный слой могут адсорбироваться следующие молекулярные слои вплоть до образования полимолекулярного адсорбционного слоя.

Характерным признаком адсорбции воды на полярном адсорбенте является адсорбция только на активных центрах поверхности. Адсорбированные ионы или полярные молекулы взаимно отталкиваются. На поверхности действуют электростатические и индуктивные силы, а также силы дисперсии.

Результатом взаимодействия сил между молекулами воды и поверхностными слоем твердой фазы является смачивание. Направление сил, действующих на границе раздела трех фаз: жидкой, твердой и газообразной, показано на рис. 2.3.



Рис. 2.3 - Распределение сил поверхностного натяжения на гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностях твердого материала:

1 - жидкость; 2 - твердый материал; 3 – газ

Сила поверхностного натяжения  $\sigma_{1,2}$  стягивает каплю воды, сила поверхностного натяжения  $\sigma_{2,3}$ , напротив, растягивает каплю по поверхности твердого тела. Сила  $\sigma_{1,3}$  действует по касательной к поверхности капли. Угол  $\theta$  между твердой поверхностью и плоскостью, касающейся поверхности капли, называется краевым углом или углом смачивания.

Если силы  $\sigma_{1,3}$  и  $\sigma_{1,2}$  действуют приблизительно в одном направлении, их действие суммируется, жидкость растекается по поверхности. Твердое тело тем лучше смачивается, чем меньше поверхностное натяжение жидкости. Если  $\sigma_{1,3}$  и  $\sigma_{1,2}$  действуют в противоположных направлениях, то жидкость не смачивает

твердую поверхность.

Мерой смачиваемости твердой фазы является  $\cos \Theta$ . При  $\Theta - 90 \div 180^\circ$  жидкость не смачивает твердую поверхность или смачивает ее незначительно. Твердая поверхность хорошо смачивается жидкостью, если  $\Theta - 0$ , т.е.  $\cos \Theta = 1$ . Значение угла смачивания можно вычислить по уравнению Лапласа:

$$\cos \Theta = \frac{(\sigma_{2,3} - \sigma_{1,2})}{\sigma_{1,3}}, \quad (2.5)$$

Угол смачивания зависит от молекулярных свойств граничных фаз и определяется поверхностной энергией трех фаз на границе раздела. Контактный угол не зависит от размера капли.

Значение контактного угла для кварца -  $0-10^\circ$ , кальцита -  $0^\circ$ , пирита -  $33-36^\circ$ , графита -  $60^\circ$ .

Эти значения углов смачивания характеризуют хорошую смачиваемость минералов, присутствующих в железорудных концентратах.

Толщина слоя воды, адсорбированной на поверхности твердых частиц, не везде одинакова. В местах, где молекулярные силы проявляются значительнее, т.е. в выпуклых местах поверхности твердых частиц, слой адсорбированной воды больше, чем на плоских местах поверхности частиц. На толщину слоя воды, адсорбированной на поверхности частиц, находящихся в газовой среде, влияет так называемый эффект Томсона, содействующий перемещению воды с выпуклых на вогнутые части. В результате действия электромолекулярных сил и движения паров воды на поверхности твердых частиц образуется пленка адсорбированной воды.

Толщина пленки на поверхности частиц зависит от размера зерен, химико-минералогического состава, состава и количества адсорбированных ионов, а также от температуры, давления и влажности атмосферы. У глинистых частиц толщина слоя адсорбированной воды достигает  $10^{-4}$  мм, у остальных твердых частиц толщина слоя колеблется в пределах  $(5 \div 75) \cdot 10^{-6}$ .

Хорошая смачиваемость обуславливает быстрое возникновение сил сцепления и образование зародышей и сырых окатышей, что является необходимым условием окомкования тонкозернистых концентратов. Зерна комкуемых материалов в большинстве случаев являются хорошо смачиваемыми, и это их свойство противодействует силам поверхностного натяжения, помогая сохранять выпуклую поверхность водного мениска между

зернами комкуемого концентрата.

Смачиваемость твердой поверхности можно регулировать адсорбцией поверхностно-активных веществ, вследствие которой гидрофобные поверхности становятся гидрофильными, и наоборот. Улучшению смачиваемости зерен концентратов способствует наличие коллоидных материалов, находящихся в концентратах или добавляемых в качестве связующих веществ. При изменении смачиваемости при помощи химических веществ необходимо следить за тем, чтобы поверхностное натяжение было достаточным для окомкования концентрата.

Поверхностное натяжение определяется из кинетической модели жидкости как результат взаимодействия ее частиц. Молекулы поверхностного слоя воды находятся под влиянием несимметричного силового воздействия. Равнодействующая сил в поверхностном слое направлена внутрь жидкости и стремится стянуть молекулы поверхностного слоя в объем жидкости, что приводит к поверхностному натяжению.

Молекулы в тонком поверхностном слое находятся в ином энергетическом состоянии, чем молекулы в объеме жидкости. Молекулы поверхностного слоя энергетически неуравновешенны, тогда как молекулы в объеме жидкости находятся в состоянии энергетического равновесия.

Поверхностное натяжение зависит не только от типа жидкости, но и от среды, с которой жидкость контактирует, так как равнодействующая сил определяет взаимодействие молекул воды с молекулами окружающей среды.

Чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем большими будут силы, возникающие между зернами окатыша, и тем выше будет его прочность. Такие силы сцепления могут действовать только в том случае, если жидкость полностью смачивает зерна концентрата. Для нормального процесса окомкования и получения удовлетворительной прочности необходимо определить оптимальное значение поверхностных сил. С ростом поверхностного натяжения и увеличением смачиваемости прочность сырых окатышей на раздавливание возрастает. Это подтверждает зависимость прочности сырых окатышей при сжатии от величины поверхностного натяжения жидкости (рис. 2.4.).

Прочность сырых окатышей максимальна, если жидкость абсолютно смачивает твердое тело ( $\Theta = 0^\circ$ ).

Концентрат ЮГОК крупностью 0-0,25 мм наиболее хорошо смачивается бензолом, хуже - водой и другими растворами и чрезвычайно плохо - керосином (рис. 2.5, а).

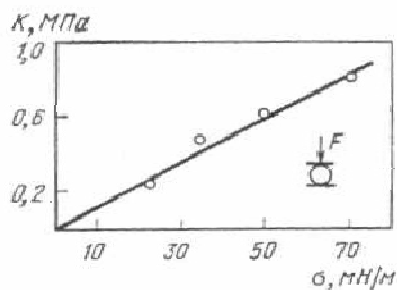


Рис. 2.4 - Влияние поверхностного натяжения жидкости на показатель прочности (K) сырых окатышей

Из рис. 2.5, б следует, что пыль кокса не смачивается водой вообще.

Высота капиллярного всасывания зависит не только от свойств жидкости, но и от свойств комкуемого материала (рис. 2.6, 2.7).

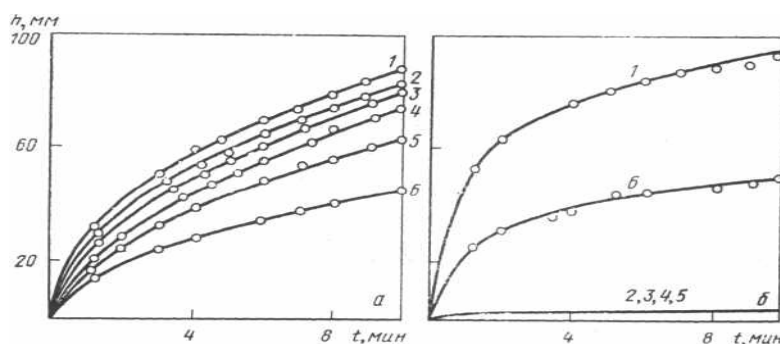


Рис. 2.5 - Кривые смачивания концентрата ЮГОКа (а), коксовой пыли (б) разными жидкостями:

1 - бензол; 2 - техническая вода; 3 - известковое молоко; 4 - 6%-ный раствор поваренной соли; 5 - 5%-ный раствор NaOH; 6 - керосин

## 2.2 Физико-химическое взаимодействие жидкой и твердой фаз при окомковании железорудных материалов

Измельченные железорудные материалы (исключая флотационные концентраты, обработанные специальными веществами) можно отнести к гидрофильным дисперсным системам, одной из характерных особенностей

которых является их интенсивное взаимодействие с водой. В соответствии с положениями термодинамики такая система будет стремиться уменьшить свою энергию, с одной стороны, за счет уменьшения величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз (при взаимодействии с водой), а с другой - за счет понижения степени дисперсности (в результате взаимного сцепления частичек). Таким образом, в целом дисперсная система железорудный концентрат - вода обладает определенным термодинамическим стремлением к окомкованию.

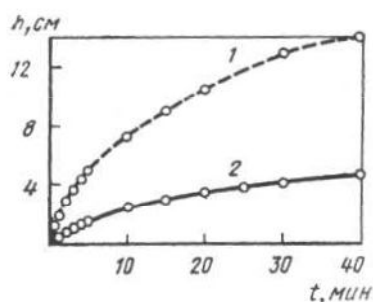


Рис. 2.6 - Кривые смачивания различных концентратов

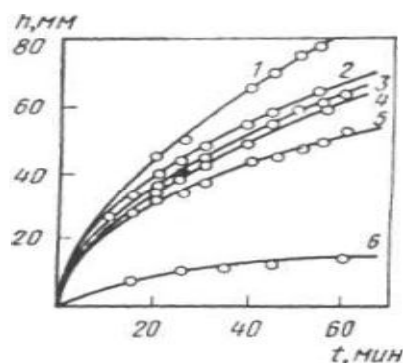


Рис. 2.7 - Кривые смачивания смеси концентратов (НС), жирного угля (Ж) и их смесей:

1 – 100 % НС; 2 – 95 % НС + 5 % Ж; 3 – 90 % НС + 10 % Ж;  
4 – 85 % НС + 15 % Ж; 5 – 80 % НС + 20 % Ж; 6 – 100 % Ж

НС – не спекающийся уголь

Железные руды и концентраты обладают неодинаковой способностью давать прочные гранулы в процессе окомкования. Говорят, что они обладают различной «комкуемостью». При этом под «комкуемостью» следует понимать **скорость** образования и роста гранул и их **прочность**. Так как скорость возникновения комочков сама определяется прочностью сцепления

увлажненных частичек, то комкуемость количественно может оцениваться через один параметр - *прочность сцепления частичек влажного материала*, то есть прочностью сырого окатыша.

В связи с этим основное внимание при изучении процессов окомкования железорудных материалов должно быть обращено на исследование закономерностей взаимодействия между отдельными частичками, из которых складываются суммарные механические свойства комочков. Агломерационная шихта является материалом неоднородным. Она состоит из мелких твердых частиц, воды и воздуха в порах между ними. Физико-химические свойства этих трех фаз отличаются друг от друга. При изменении количественного соотношения между ними неизбежно будет меняться и характер взаимодействия отдельных составляющих шихты, существенно изменяя ее свойства в целом. В конечном итоге взаимодействие между указанными тремя фазами определяется межатомными и межмолекулярными силами.

### **2.2.1 Характеристика межатомных и межмолекулярных сил**

Физические и физико-химические свойства твердых тел, жидких и газообразных веществ определяются величиной молекулярных сил, которые в свою очередь зависят от взаимного расположения отдельных молекул. Кристаллы твердых тел распались бы, если бы не было взаимодействия между элементами кристаллической решетки. Свойства жидкостей - их вязкость, поверхностное натяжение  $\sim$  также определяются величиной объемного силового молекулярного поля.

Любая молекула, расположенная внутри данной фазы, находится в уравновешенном силовом поле. Однако равновесие нарушается близ поверхности фазы и в наибольшей степени на границе раздела фаз, в связи с чем поверхность любой жидкости и твердого тела обладает силовым молекулярным полем, способным захватывать и удерживать посторонние атомы и молекулы.

Явление притяжения и захвата посторонних молекул поверхностью жидкости и твердого тела называется адсорбцией. Силы, под действием которых происходит это притяжение, называются адсорбционными. Поглотитель называется адсорбентом, поглощаемое вещество - адсорбатом. Экспериментально и расчетами показано, что адсорбция зависит от природы молекулы, попавшей в сферу притяжения поверхности, и от природы самой

поверхности.

Между «химическими» силами, связывающими атомы в молекулы, и «физическими» силами, обуславливающими сцепление молекул в жидкостях и твердых телах, не имеется принципиальной разницы. Отличие состоит лишь в силе взаимодействия и расстояниях, на которых проявляются эти силы. Так, для химических связей (ионной, ковалентной, металлической) характерна высокая энергия связи - 40-400 кДж/моль, а сила взаимодействия проявляется на расстоянии между атомами или ионами до  $10^{-8}$  см. Молекулярные силы, объединенные под одним общим названием Ван-дер-ваальсовых, обладают значительно меньшей энергией связи, 0,04-4 кДж/моль, но действуют на больших расстояниях -  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  см.

Ван-дер-ваальсовые силы от валентных отличаются тем, что они не связаны с переходом электронов от одного партнера к другому и поэтому не обладают характерным для химической связи свойством насыщенности: поле одного диполя может одновременно влиять на поля нескольких соседних диполей, и наоборот.

Общим для различных типов связей является особый характер взаимодействия двух частиц в зависимости от расстояния между ними (рис.2.8). Две частицы (атомы или молекулы), находившиеся вначале на расстоянии  $r$ , соизмеримом с радиусом действия химических или молекулярных сил, притягиваются друг к другу. Затем сила притяжения начинает падать и, наконец, на близком расстоянии между частицами возникают очень большие силы отталкивания. Однако имеется такое положение, когда силы притяжения и отталкивания уравниваются и система приходит в устойчивое состояние, соответствующее минимуму ее потенциальной энергии. Для рассматриваемого случая это положение равновесия установилось при расстоянии между частицами в  $r_0$ , которое обычно принимают как сумму радиусов взаимодействующих частиц. В большинстве случаев в результате такого взаимодействия выделяется теплота, так как до встречи сумма энергии частиц была больше, чем энергия образованной системы из этих двух частиц.

Наличие сил притяжения между нейтральными атомами и молекулами приводит к появлению аналогичных сил молекулярного сцепления между двумя макроскопическими телами, поверхности которых сближены до очень малых расстояний.

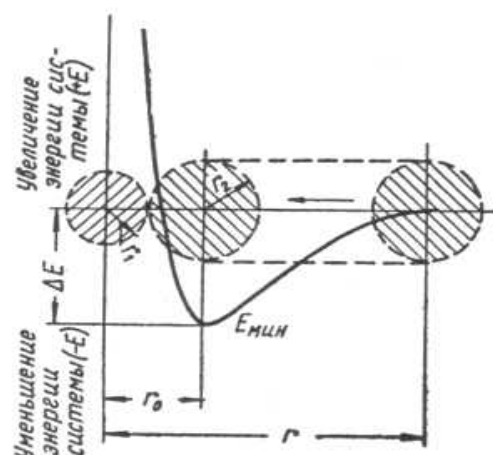


Рис. 2.8 - Потенциальная кривая взаимодействия двух элементарных частиц

Прямое молекулярное взаимодействие между твердыми частичками реальных железосодержащих шихт не в состоянии обеспечить необходимую силу сцепления. Практически не обеспечивает сцепления и плоский контакт частичек, что обусловлено наличием микрорельефа соприкасающихся поверхностей. Изолированные точечные контакты не позволяют сблизить основную площадь поверхностей взаимодействующих частичек до расстояний, на которых проявляется действие молекулярных сил (рис. 2.9).

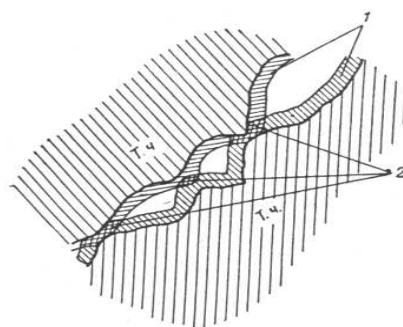


Рис. 2.9 - Схема взаимодействия поверхностных молекулярных полей двух твердых частичек (т.ч.):

1 - поверхностное молекулярное поле твердой частички; 2 - участки взаимодействия молекулярных силовых полей соприкасающихся частиц

Силовым молекулярным полем обладает поверхность любой жидкости, благодаря чему она также может взаимодействовать с поверхностями твердых частиц. Но в отличие от твердых частиц жидкость способна изменять свою поверхность, повторяя рельеф поверхности твердой частички, в результате чего возникает очень плотный контакт. Сила связи частички с пленкой жидкости



достигает значительной величины.

Таким образом, слой жидкости, заключенный между двумя частичками, представляет среду, которая увеличивает радиус действия молекулярных сил, способных связывать соседние твердые частички.

Иными словами, при заполнении жидкостью пространства между частичками молекулярное силовое поле «прижимается» к поверхности в результате уменьшается радиус действия молекулярных сил. Для обеспечения сцепления зерен жидкость должна обладать особыми свойствами, чтобы можно было не только компенсировать уменьшение толщины молекулярного поверхностного поля, но и значительно увеличить эффект взаимодействия между частичками.

Таковыми свойствам обладает вода, которая для частичек железорудных материалов является довольно сильным «клеящим» веществом.

### **2.2.2 Физико-химические свойства воды**

Вода – химическое соединение, обладающее сложными физико-химическими свойствами. Молекулы воды представляют собой электрически нейтральное тело, состоящие из двух одновалентных положительных ионов водорода ( $H^+$ ), размещенных в основании равнобедренного треугольника и одного отрицательного двухвалентного иона кислорода ( $O^{2-}$ ), находящегося в вершине, имеющей угол  $104,5^\circ$ . Таким образом, заряды противоположного знака разнесены на расстояние, равное  $0,96 \text{ \AA}$ , в результате чего молекула воды является диполем, то есть телом с двумя полюсами. Вследствие этого проявляется способность воды образовывать достаточно прочные связи как с другими молекулами воды, так и с положительно или отрицательно заряженными ионами других веществ.

Вода в слое мелкого материала может находиться в различных состояниях. Различают воду:

- адсорбированную – прочно связанную;
- слабо ориентированную – рыхло связанную;
- свободную – капиллярную и гравитационную.

Прочно связанная вода обладает максимальной гигроскопичностью и обозначается (МГ). МГ и максимальное количество рыхло связанной воды образуют категорию максимальной молекулярной влагоемкости материала (ММВ). В свою очередь ММВ и свободная капиллярная влага, а именно

максимальное ее количество, удерживаемое структурой, формируют категорию – максимальной капиллярной влагоемкости (МКВ). Величины МГ и ММВ характеризуют энергию взаимодействия поверхности частиц с водой, а величина МКВ – структуру пористого материала (например структуру гранулы).

Показатели, характеризующие состояние воды в структурах мелкого материала используются для количественной оценки процесса окомкования железорудных материалов.

Водно-физические характеристики компонентов агломерационной шихты и окатышей используются для определения прочности искусственных структур:

$$K = \frac{ММВ}{МКВ - ММВ}, \quad (2.6)$$

где  $K$  – коэффициент комкуемости материала.

Ценность приведенного выражения на практике состоит в том, что эти параметры отображают свойства твердой и жидкой фаз во взаимодействии.

Современная теория химической связи строится на основании данных о свойствах отдельных атомов и молекул, которые, в свою очередь, определяются их электронным строением. Химическая связь является результатом перегруппировки электронов. Перемещение электронов определяется природой сил химического сродства. Вещество в твердом или жидком состоянии состоит из обособленных положительно и отрицательно заряженных частиц – ионов, контактирующих между собой. Притяжение между ионами осуществляется не за счет сил, удерживающих электроны на орбите, а за счет электростатических сил.

Мерой прочности химической связи является, как количество энергии, затрачиваемой на ее разрыв (диссоциацию), так и величина энергии, необходимая для образования молекулы из атомов.

В связи с тем, что вода является основным компонентом, обеспечивающим достаточно высокую силу сцепления между частичками железорудных материалов, представляет интерес более подробное рассмотрение ее физико-химических свойств.

По химическому составу чистая вода состоит из 11,19 % водорода и 88,81 % кислорода, что соответствует формуле  $H_2O$ . Однако вода не является простым химическим соединением, отвечающим приведенной формуле. По своему составу и строению она сложнее. Кроме электрически нейтральных

молекул, в объеме воды присутствуют продукты электролитической диссоциации:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_3O^+$ , а сами молекулы воды, по некоторым предположениям, соединены друг с другом в комплексы - полигидроли. В обычном состоянии все эти частицы располагаются, как правило, хаотически вследствие теплового движения, нарушающего стремление их к некоторому упорядоченному расположению.

Молекулы воды имеют нелинейную структуру - атомы водорода расположены по отношению к атому кислорода под углом  $105^\circ$  (рис. 2.10).

Таким образом, молекула воды несимметрична относительно расположения ионов водорода и кислорода, вследствие чего является дипольной, т.е. двухполюсной. Отдельные ее концы обладают зарядами: там, где находится ион кислорода - отрицательным, а там, где расположены ионы водорода - положительным. Благодаря этой особенности молекулы воды могут ориентироваться в электрическом поле.

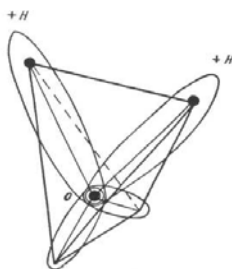


Рис. 2.10 - Структура молекулы воды

Обычная вода характеризуется высоким значением диэлектрической постоянной. При повышении температуры в результате снижения вязкости облегчается переориентация молекул и электрическое сопротивление воды (величина диэлектрической постоянной) падает, что характеризуется следующими данными:

Температура, $^\circ C$	0	20	40	60	80	100
Диэлектрическая постоянная	88,2	80,4	73,4	65,5	60,5	55,1
Другие физические свойства воды при $+20^\circ C$ следующие:						
Плотность, $г/см^3$	-0,998203					
Теплоемкость, $Дж/г$	-4,1868					
Теплопроводность, $Вт/(м \cdot K)$	-0,600					
Удельная электропроводность, $См/м$	-5 $10^{-6}$					
Поверхностное натяжение, $мДж/м^2$	-72,53					

Вязкость, $\text{мН}\cdot\text{с}/\text{м}^2$	-1,002
Теплота парообразования, $\text{кДж}/\text{г}$	-2,45
Упругость паров воды, $\text{кН}/\text{м}^2$	-2,34
Условный радиус молекулы воды, $\text{м}$	$-(2,8 - 3) \cdot 10^{-10}$
Радиус иона $\text{ОН}^-$ , $\text{м}$	$-1,53 \cdot 10^{-10}$
Теплота образования из элементов, $\text{Дж}/\text{моль}$	+285

### 2.2.3 Взаимодействие воды и твердой фазы

Сила сцепления двух твердых частичек, между которыми находится тонкая пленка воды, определяется в первую очередь величиной энергии. Многочисленными экспериментами установлено, что различные тела по-разному взаимодействуют с водой: есть твердые поверхности, обладающие значительной силой сцепления с молекулами воды, хорошо смачиваемые водой - это **гидрофильные** поверхности; имеются также тела, поверхности которых плохо смачиваются водой - это **гидрофобные** вещества. Очевидно, что способность твердых тел взаимодействовать с водой определяется свойствами этих тел: химическим составом, типом кристаллической решетки, состоянием поверхности,

К категории гидрофильных относятся вещества с ионной или ковалентной полярными структурами: большая часть оксидов и ряд других бинарных соединений ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  и т. д.), сульфаты, карбонаты, силикаты и др. Так, например, в  $\text{CaCO}_3$  связь атомов в группе  $\text{CO}_3$  смешанная (ионная и ковалентная), а между  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  ионная. Наличие последнего типа связи обеспечивает возникновение электрических зарядов на поверхности частичек при дроблении, а высокое электросопротивление - сохранность их в течение продолжительного времени.

О сильном влиянии на гидратацию электрических зарядов на поверхности тела свидетельствуют опыты со ртутью. В обычном состоянии ртуть является гидрофобным веществом. После сообщения ее поверхности электрического заряда (любого знака) ртуть начинает смачиваться водой и тем сильнее, чем больше величина заряда.

Способность тела смачиваться водой зависит от состояния его поверхности. Как уже упоминалось, чистые металлы относятся к гидрофобному классу, и в то же время они практически хорошо смачиваются водой. Это несоответствие объясняется наличием на поверхности почти всех металлов

очень тонкой пленки оксидов, обладающих гидрофильными свойствами. Значительно ухудшают смачиваемость частичек железорудного концентрата адсорбированные на их поверхности в процессе обогащения методом флотации некоторые вещества, молекулы которых блокируют наиболее активные участки твердого тела.

В ряде случаев молекулы твердой фазы вступают в химическое взаимодействие с водой. При этом в результате перехода ионов тела в раствор его поверхность приобретает заряд. Кроме того, возможно образование новых химических веществ (кристаллогидратов, гидроокисей и т.п.), поверхность которых хорошо смачивается водой.

На взаимодействие твердого тела с водой оказывает влияние наличие в ней посторонних ионов.

Одним из характерных показателей электрических свойств системы твердый материал - вода может служить электрокинетический потенциал или  $\zeta$ -потенциал.

Как уже отмечалось, введенные в систему твердое тело - вода некоторые добавки значительно изменяют гидрофильность поверхности. Эти вещества называются поверхностно активными. Молекулы их имеют сложное строение с концами - радикалами полярного и неполярного типа. Если поверхность твердого тела гидрофильна, т.е. обладает силовым полем высокой напряженности большим, чем величина поверхностного натяжения воды, то молекулы поверхностно активного вещества своими активными (полярными) концами адсорбируются на поверхности твердой фазы, ориентируя свои неактивные концы к воде, в результате чего уменьшается смачивающая способность твердой поверхности.

Наоборот, при смачивании водой гидрофобной поверхности введение поверхностно активных веществ улучшает ее смачивающую способность. В этом случае поверхностно активные вещества адсорбируются водой, ориентируясь таким образом, что неактивные концы молекул выходят на ее поверхность, уменьшая поверхностное натяжение воды. В результате вода растекается по твердой поверхности, другими словами, улучшается смачивающая способность твердой фазы.

Качественная картина влияния поверхностно активных веществ на изменение гидрофильности твердых частичек представлена на рис. 2.11, 2.12.

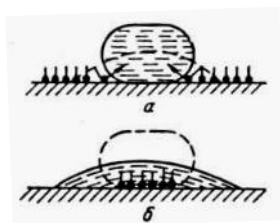


Рис. 2.11 - Схема действия поверхностно активных веществ на изменение смачиваемости твердой поверхности водой:

а - гидрофильная поверхность (смачивание ухудшается); б - гидрофобная поверхность (смачивание улучшается)

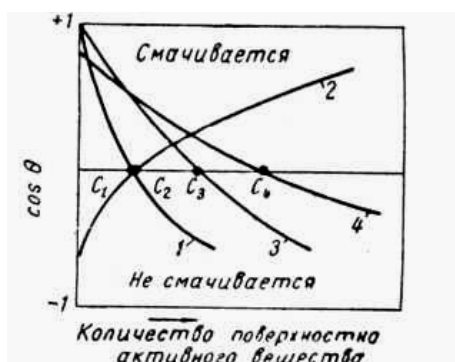


Рис. 2.12 - Действие поверхностно активных веществ на смачивание водой твердой поверхности:

$C_1, C_2, C_3, C_4$  - точки инверсии, в которых поверхность меняет смачивающую способность; 1, 2, 3, 4 - твердые поверхности, обладающие различными свойствами

#### 2.2.4 Формы влажности в сыпучем материале

В слое сыпучего материала вода может находиться в различных состояниях, иногда сильно отличающихся по свойствам от обычной воды. По классификации, принятой в грунтоведении, вода в пористых телах и сыпучих материалах может находиться в следующих видах:

1. Парообразная вода.
2. Связанная вода:
  - 1) прочно связанная или адсорбированная;
  - 2) слабосвязанная.
3. Свободная вода:
  - 1) капиллярная:
    - а) вода углов пор (стыковая и канатная);
    - б) подвешенная;

в) собственно капиллярная;

2) гравитационная.

4. Кристаллизационная и химически связанная вода.

**Парообразная вода** заполняет пустоты между отдельными частицами и поры внутри самих зерен. Вода в этом состоянии обладает свойствами газа - передвигается из мест с большим давлением (большей упругостью пара) в места с меньшим давлением. В свою очередь различная упругость пара внутри слоя влажного материала может определяться неодинаковой температурой и разной величиной пор между частицами. Равновесное давление водяного пара больше в тех участках, где выше температура материала, поэтому пар будет перемещаться в места с меньшим давлением (с более низкой температурой). После охлаждения парциальное давление паров воды становится больше равновесной упругости - происходит термическая конденсация паров воды.

**Прочно связанная (адсорбированная) вода** на поверхности фазы может образовываться как при непосредственном соприкосновении с жидкой водой, так и при конденсации паров воды. По своим термодинамическим свойствам прочно связанная вода представляет по существу новую фазу. Адсорбированная вода отличается от обычной некоторыми аномальными свойствами.

**Слабосвязанная вода.** Дипольное строение молекул воды способствует ориентировке их вокруг строго ориентированных молекул воды адсорбированного слоя. Влажность сыпучего материала от давления изменяется до определенного предела, после которого влажность остается постоянной величиной, соответствующей максимальной толщине слоя прочно связанной воды. Эта влажность соответствует категории максимальной молекулярной влагоемкости материала (ММВ).

**Капиллярная вода** по своим физическим свойствам относится к обычной свободной воде. Единственное отличие заключается в том, что вода в капиллярном состоянии обладает отрицательным давлением, благодаря чему и возникают стягивающие капиллярные силы.

Капиллярные силы, возникающие при смачивании водой мелких капилляров или поверхностей твердых фаз, расположенных достаточно близко друг к другу, являются результирующей сил поверхностного натяжения воды и молекулярных сил взаимодействия жидкой и твердой фаз.

Отрицательное давление внутри жидкости, помещенной в капилляр,

возникает только в том случае, когда силам капиллярного всасывания, возникающим в мениске жидкости, оказывают противодействие другие силы, например силы тяжести столба в вертикальном капилляре или капиллярный мениск, ограничивающий другой конец столбика жидкости.

В зависимости от количества влаги в сыпучем материале возможно несколько разновидностей капиллярного состояния воды.

Вода, окружающая точки контакта зерен несообщающимися друг с другом кольцами, носит название капиллярно-стыковой воды. Эта вода не может двигаться в капельно-жидком состоянии, не может передавать гидростатическое давление. Такую воду иначе называют водой углов пор или капиллярно разобщенной водой.

С увеличением содержания воды в сыпучем материале возникает так называемое канатное состояние капиллярной влагоемкости (состояние защемленного воздуха). Вода в канатном состоянии может перемещаться как жидкая фаза, передавать гидростатическое давление. Схема распределения влаги в слое сыпучего материала в состоянии капиллярно разобщенной и канатной влагоемкости приведена на рис. 2.13.

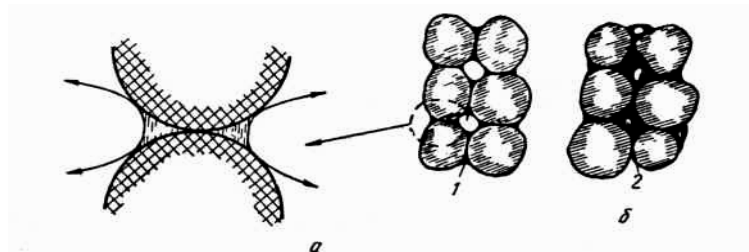


Рис. 2.13 - Различные виды капиллярной влаги в слое сыпучего материала:

а - капиллярное разобщенное состояние; б - канатное состояние;

1 - защемленная вода; 2 - защемленный воздух

При капиллярном насыщении материала наступает собственно капиллярное состояние влагоемкости - состояние максимальной капиллярной влагоемкости (МКВ).

Величина максимальной молекулярной влагоемкости характеризует энергию взаимодействия твердых частичек с водой.

**Гравитационная вода** обладает всеми свойствами обычной воды. В слое сыпучего материала она заполняет наиболее крупные поры, где капиллярные силы имеют незначительную величину, вследствие чего под действием силы



тяжести стекает вниз.

Вода в *твердом состоянии (в виде льда)* в технологии агломерации и окомкования не встречается, поэтому ее свойства не рассматриваются.

**Кристаллизационная вода** в агломерационной шихте входит в состав следующих минералов: гидроксидов железа  $n \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot m \text{ H}_2\text{O}$ , гидратных форм полевых шпатов  $(\text{NaCa})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ SiO}_2 \cdot m \text{ H}_2\text{O}$  и т. д. Вода таких соединений удаляется при нагревании (в большинстве случаев до  $300^\circ\text{C}$ ), при этом изменяется кристаллическая решетка минерала.

**Химически связанная вода** находится в минералах в виде ионов  $\text{OH}^-$  - тальк  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2$ , диаспор  $\text{Al}(\text{OH})\text{O}$ , каолин  $\text{Al}_2(\text{OH})_4 \cdot \text{Si}_2\text{O}_5$ , гидрат окиси кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и др. Удаление такой влаги из минералов происходит при  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ . При этом одно химическое вещество превращается в другое - происходит химическая реакция.

В основу классификации форм связи капиллярно-пористых тел с поглощенной жидкостью принят принцип изменения величины энергии связи. В зависимости от величины и природы энергии связи следует различать четыре формы связи воды с дисперсными системами: 1) химически связанная; 2) капиллярно связанная; 3) адсорбционно связанная; 4) осмотически связанная (вода, находящаяся в разбавленных растворах).

Для условий окускования железорудных материалов наибольший интерес представляет адсорбционно и капиллярно связанная вода.

### **2.3 Основные закономерности поведения капиллярной влаги в слое сыпучего материала**

Под контактным капиллярным влагообменном понимают перенос воды в результате действия капиллярных сил на контактах частиц. Контакты могут быть образованы за счет стягивающих и внешних механических сил.

Технологические потоки различных материалов в виде частиц и гранул при визуальной их сплошности на самом деле дискретны. Появление гранул в потоке обусловлено макронеоднородностью по гранулометрическому составу и распределению жидкой фазы – воды.

Особенно зависят от содержания влаги структурно-механические свойства дисперсных твердых тел. Поэтому вода является полноправным компонентом смеси любых твердых частиц, подвергающихся окомкованию

для получения гранул для агломерации и окатышей для последующего обжига.

### 2.3.1 Кинетика капиллярного всасывания воды в слое сыпучего материала

Капля воды, помещенная в слой сыпучего материала, начинает быстро распространяться в нем во все стороны. Причиной такого движения воды являются капиллярные силы.

На столбик жидкости, находящийся в вертикальном капилляре, действует разность давлений:

$$\Delta P = P_{\sigma} - G, \quad (2.7)$$

где  $P_{\sigma}$  - капиллярное давление;

для цилиндрического капилляра:

$$P_{\sigma} = \sigma \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r} \right) = \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.8)$$

$G$  - сила тяжести жидкости:

$$G = \rho_0 g h, \quad (2.9)$$

$\rho_0$  - плотность жидкости;

$g$  - ускорение силы тяжести;

$h$  - высота столба жидкости в капилляре по отношению к поверхности свободной жидкости;

$\sigma$  - коэффициент поверхностного натяжения;

$r$  - радиус капилляра.

Под действием этой разности давлений жидкость приходит в движение, с тем большей скоростью, чем выше  $\Delta P$ .

Очевидно, что скорость капиллярного поднятия должна монотонно убывать с увеличением высоты подъема, так как уменьшается разность давлений. При  $P = G$  столб жидкости в капилляре приходит в состояние равновесия. Из этого равенства может быть определена максимальная высота капиллярного поднятия

$$h_0 = \frac{2\sigma}{\rho_0 g r}, \quad (2.10)$$

т.е. максимальная высота капиллярного поднятия прямо

пропорциональна величине поверхностного натяжения жидкости и обратно пропорциональна ее плотности и радиусу капилляра.

### 2.3.2 Силы капиллярного сцепления

Основными силами, обеспечивающими сцепление зерен во влажном сыпучем материале, являются капиллярные силы. Возникновение их связано с образованием в точках контактов отдельных частичек материала прослоек воды кольцевой формы с поверхностью двойной кривизны:  $r_1$  (радиус кривизны кольца) и  $r_2$  (радиус кривизны мениска кольца). Величина стягивающего капиллярного давления для этого случая может быть определена по формуле Лапласа:

$$P_K = \sigma \left( \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1} \right), \quad (2.11)$$

Так как центр кольца манжеты находится внутри жидкости, то радиус  $r_1$  принимают со знаком минус. Поэтому капиллярное давление внутри манжеты, заключенной между двумя частичками, равно:

$$P_K = \sigma \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right), \quad (2.12)$$

Характер капиллярного взаимодействия в слое сыпучего материала определяется количеством воды в точке контакта, формой контакта и количеством контактов в единице объема материала.

Из приведенного выражения видно, что с увеличением количества воды в контакте одновременно возрастает значение обоих радиусов  $r_1$  и  $r_2$ , действующих обратно пропорционально на величину капиллярного давления и стягивающей капиллярной силы. Поэтому ответ на вопрос о влиянии влажности материала на значение сил сцепления может быть дан только после более подробного анализа.

Формы контактов отдельных частичек в слое сыпучего материала могут быть сведены к следующим наиболее общим типам (рис. 2.14): соприкосновение двух шаров одинакового диаметра, соприкосновение шаров неодинакового диаметра (в пределе соприкосновение шара с плоскостью, т.е. с шаром с бесконечно большим радиусом кривизны).

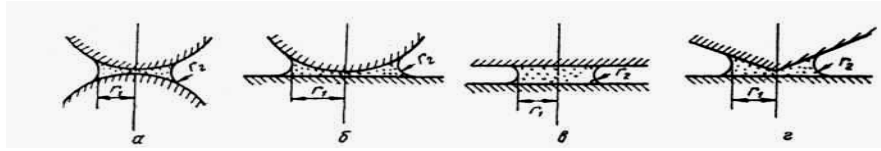


Рис. 2.14 - Формы контактов твердых частиц в слое: а - две шарообразные частицы; б - шар и плоскость; в - две параллельные плоскости; г - плоскость и конус

Радиусы кривизны жидкости в манжете  $r_1$  и  $r_2$ , а следовательно, и капиллярное давление для различных размеров частичек и содержания воды в точке контакта могут быть найдены из простых геометрических построений, которые приводятся ниже по публикациям В.И. Коротича. Для упрощения вывода формул примем, что смачивание поверхности частичек является абсолютным, т.е.  $\cos \Theta = 1$ .

**1. Контакт двух шарообразных частичек одинакового размера** (рис. 2.15 а).

$$\text{Из } \triangle OKO' \quad OK = OK \operatorname{tg} \varphi, \text{ т.е. } r_1 + r_2 = R \operatorname{tg} \varphi; \quad (2.13)$$

$$OO' = \frac{OK}{\cos \varphi}, \text{ т.е. } R + r_2 = \frac{R}{\cos \varphi}, \quad (2.14)$$

откуда

$$r_2 = R \left( \frac{1}{\cos \varphi} - 1 \right), \text{ а } r_1 = R \left( \operatorname{tg} \varphi - \frac{1}{\cos \varphi} + 1 \right), \quad (2.15)$$

Капиллярное давление

$$P_K = \frac{\sigma}{R} \left( \frac{1}{\frac{1}{\cos \varphi} - 1} - \frac{1}{\operatorname{tg} \varphi + 1 - \frac{1}{\cos \varphi}} \right), \quad (2.16)$$

Сила капиллярного сцепления  $F_1$  равна произведению капиллярного давления на площадь контакта частичек (площадь круга радиусом  $r_1$ ):

$$F_1 = \pi \sigma R \left( \operatorname{tg} \varphi + 1 - \frac{1}{\cos \varphi} \right)^2 \left( \frac{1}{\frac{1}{\cos \varphi} - 1} - \frac{1}{\operatorname{tg} \varphi + 1 - \frac{1}{\cos \varphi}} \right), \quad (2.17)$$

Однако, кроме этой силы, возникающей в результате отрицательного капиллярного давления, следует учитывать еще одну - от поверхностного

натяжения жидкой фазы:

$$F_2 = 2\pi r_1 \sigma, \quad (2.18)$$

Таким образом, суммарная величина силы сцепления двух сферических частичек, между которыми находится определенный объем жидкости, равна:

$$F_0 = \pi \sigma R \left[ \left( \operatorname{tg} \varphi + 1 - \frac{1}{\cos \varphi} \right) \left( \frac{1}{\frac{1}{\cos \varphi} - 1} - \frac{1}{\operatorname{tg} \varphi + 1 - \frac{1}{\cos \varphi}} \right) + 2 \left( \operatorname{tg} \varphi + 1 - \frac{1}{\cos \varphi} \right) \right], \quad (2.19)$$

## 2. Контакт шара с плоскостью (рис. 2.15, б).

$$\text{Из } \triangle OAO' \quad OA = OO' \cos \varphi, \text{ т.е. } R - r_2 = (R + r_2) \cos \varphi, \quad (2.20)$$

откуда

$$r_2 = R \frac{1 - \cos \varphi}{1 + \cos \varphi}, \quad (2.21)$$

Из  $\triangle OAB$   $AB \approx OB \sin \varphi$ , т.е.  $r_1 \approx R \cdot \sin \varphi$ . Капиллярное давление

$$P_K = \frac{\sigma}{R} \left( \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \right) - \frac{1}{\sin \varphi}, \quad (2.22)$$

Сила сцепления

$$F_0 = \pi \sigma R \left[ \sin^2 \varphi \left( \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} - \frac{1}{\sin \varphi} \right) + 2 \sin \varphi \right], \quad (2.23)$$

## 3. Контакт вершины конуса с плоскостью (рис. 2.15, в).

$$\text{Из } \triangle ABK \quad BK = \frac{AB}{\operatorname{tg} \alpha}; \quad AB = 2r_2, \quad (2.24)$$

После подстановки

$$r_1 = \frac{2r_2}{\operatorname{tg} \alpha}; \quad r_2 = r_1 \frac{\operatorname{tg} \alpha}{2}, \quad (2.25)$$

Капиллярное давление

$$P_K = \frac{\sigma}{r_1} \left( \frac{2}{\operatorname{tg} \alpha} - 1 \right), \quad (2.26)$$

Сила сцепления

$$F_0 = \pi \sigma r_1 \left( \frac{2}{\operatorname{tg} \alpha} + 1 \right), \quad (2.27)$$

**4. При контакте двух параллельных плоскостей** величина радиусов не связана строго математически с содержанием воды между ними; она

определяется динамикой окомкования. Если расстояние между частичками сохраняется, то при увеличении количества воды в месте контакта стягивающее капиллярное давление и сила сцепления возрастают в результате увеличения радиуса  $r_1$ .

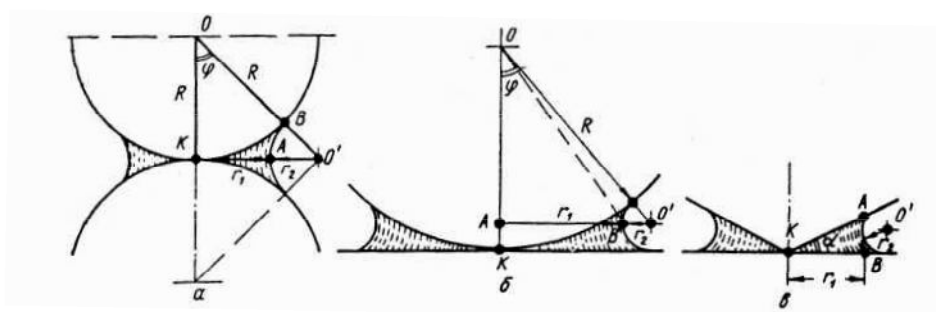


Рис. 2.15 - Схема для расчета капиллярного давления и капиллярных сил в зависимости от формы контакта частичек:

а - два шара; б - шар и плоскость; в - плоскость и конус

Математический анализ полученных уравнений показал, что если любое увеличение количества воды в точке контакта для случаев 1 и 2 уменьшает капиллярное давление ( $P_K$ ), то зависимость силы сцепления частичек ( $F_0$ ) от влажности имеет максимум: для случая 1 при  $\varphi = 2^\circ$ , для случая 2 при  $\varphi = 14^\circ$ .

Полученные результаты не противоречат опытным данным, когда наибольшая сила сцепления сыпучего материала получается при влажности значительно выше нуля, так как первые порции воды расходуются на образование адсорбированных пленок и не участвуют в капиллярном сцеплении.

Наоборот, при соприкосновении плоскости с вершиной конуса увеличение количества воды в точке контакта обуславливает возрастание сил сцепления прямо пропорционально увеличению радиуса  $r_1$ . При определенных значениях углов  $\varphi$  и  $\alpha$  капиллярное давление исчезает - становится равным нулю. Это наступает при условии, когда  $r_1 = r_2$ , что соответствует значениям углов:

Случай	$\varphi$
1	$53^\circ 10'$
2	$90^\circ$

3	$\alpha=63^{\circ}30'$
---	------------------------

Физический смысл этого явления заключается в том, что давление внутри жидкостной манжеты, защемленной между двумя твердыми частичками материала и имеющей поверхность двойной кривизны, является результатом двух сил, действующих в противоположные стороны. Капиллярная сила, значение которой определяется величиной радиуса  $r_2$ , стремится растянуть зажатый объем по поверхности частичек. Противоположное действие оказывает сила поверхностного натяжения жидкости, обусловленная наличием кривизны обратного знака ( $-r_1$ ) и стремящаяся уменьшить свободную поверхность объема воды, т.е. стянуть последнюю к точке контакта зерен. В том случае, когда  $r_1 < r_2$ , давление в манжете оказывается положительным. Таким образом, при  $r_1 \leq r_2$  сцепление между частичками обусловлено только силами поверхностного натяжения воды (рис. 2.16).

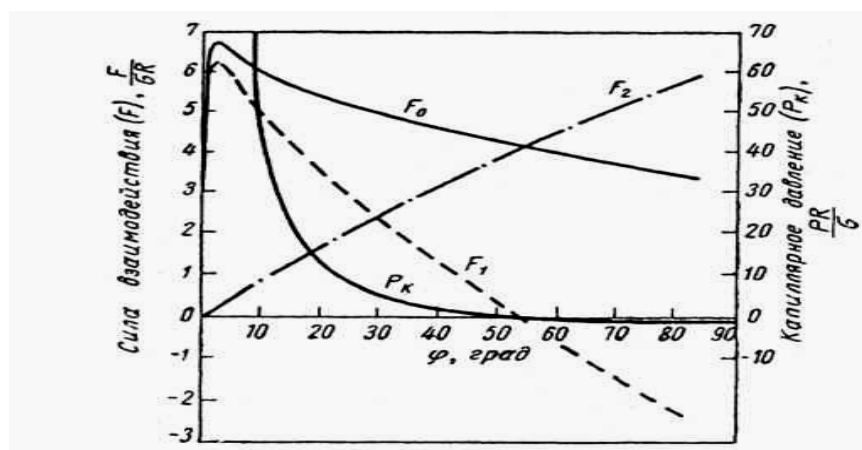


Рис. 2.16 - Теоретическая зависимость отдельных составляющих сил взаимодействия и капиллярного давления от количества жидкости в точке контакта двух сферических частичек (обозначения в тексте)

В связи с тем, что в слое, состоящем из реальных частичек разнообразной формы, возможны все рассмотренные случаи контактов, теоретически можно предсказать лишь общий характер влияния влажности материала на прочность сцепления частичек. Эта зависимость имеет экстремальный характер.

Абсолютная величина капиллярных сил, стягивающих две частички твердого материала, растет прямо пропорционально размеру этих частичек.

Однако при этом уменьшается количество частичек в единице объема материала. Если принять, что частички материала шарообразной формы образуют в слое кубическую укладку, то в кубе с ребром  $2R$  находится одна частичка, соприкасающаяся с шестью другими. Обозначив объем водяной манжеты в точке соприкосновения двух частичек через  $V_6$ , общее количество воды, «принадлежащее» одному зерну, составит  $\frac{6}{2}V_6$  или  $3V_6$ . Относительная доля воды в кубе объемом  $8R^3$  будет равна  $B = \frac{3V_6}{8R^3}$ . Таким образом, объем воды в каждой точке контакта может быть выражен через объемную влажность материала:

$$V_6 = \frac{8BR^3}{3}, \quad (2.28)$$

Отсюда следует, что при постоянной влажности материала объем воды в каждой манжете прямо пропорционален радиусу частичек в третьей степени. В обратной зависимости (обратно пропорционально третьей степени радиуса) изменяется количество частичек, а следовательно, и число контактов в единице объема материала, т.е. при изменении размеров зерен, составляющих слой, относительные размеры манжеты, заключенной между двумя частичками, остаются неизменными. В соответствии с законами геометрического подобия постоянным остается и угол  $\varphi$ , величина которого определяется относительной влажностью материала. Таким образом, с уменьшением размеров частиц твердого материала при сохранении постоянной влажности (угла  $\varphi$ ) капиллярная сила, стягивающая две частички, убывает пропорционально их радиусу. Но число контактов на единицу площади при этом растет быстрее - обратно пропорционально квадрату радиуса частичек  $\frac{1}{4R^2}$ . Суммарная величина сил сцепления во влажном сыпучем материале при расчете на единицу площади слоя оказывается обратно пропорциональной среднему размеру частичек:

$$F = \pi\sigma R k_1(k_1 k_2 + 2)n = \pi\sigma R k_1(k_1 k_2 + 2) \frac{1}{4R^2} = \frac{\pi\sigma k_1(k_1 k_2 + 2)}{4} \cdot \frac{1}{R}, \quad (2.29)$$

Таким образом, сила капиллярного сцепления в объеме увлажненного сыпучего материала тем выше, чем из более мелких зерен он состоит.



Расчет численной величины стягивающих капиллярных сил в слое реального сыпучего материала связан со значительными трудностями, обусловленными неоднородной структурой материала по гранулометрическому составу, формой отдельных частичек, значительно отличающихся от шарообразной, разнообразием форм контактов между соседними зернами слоя, неопределенной структурой слоя, изменяющейся в отдельных участках, от наиболее рыхлой кубической до наиболее плотной гексагональной упаковки и др.

Так как при исследовании тех или иных явлений в слое реального сыпучего материала невозможно произвести детальный анализ явлений возле каждой отдельной частички, для расчета принимают контакт частиц некоторой средней эффективной формы. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными и сравнительно простой расчет получаются при допущении, что средний эффективный контакт представляет соприкосновение вершины конуса и плоскости.

Принимается также, что слой сыпучего материала состоит из частиц некоторой средней величины  $R$  и что эти частички образуют в слое кубическую укладку. Сила сцепления, отнесенная к единице площади, составит:

$$K = \frac{\pi r_1 \sigma}{4R^2} \left( \frac{2}{\alpha} + 1 \right), \quad (2.30)$$

Максимальной величины стягивающая капиллярная сила для рассматриваемого случая достигает при максимальном содержании воды в точке контакта, т. е. при  $r_1 = R$ .

Тогда

$$K_{\max} = \frac{\pi \sigma}{4R} \left( \frac{2}{\alpha} + 1 \right), \quad (2.31)$$

В полученной формуле единственной неопределенной величиной является угол  $\alpha$ , который может быть определен через влажность материала. Объем воды в манжете, заключенной между частичками, приближенно равен:

$$V_g = \frac{2}{3} \pi \alpha r_1^3 = \frac{2}{3} \pi \alpha R^3, \quad (2.32)$$

При кубическом расположении частиц в слое на каждую приходится по

три объема воды  $V_в$ . Поэтому количество воды в единице объема слоя материала будет составлять

$$B = 3 \frac{2}{3} \pi \alpha R^3 \frac{1}{8R^3} = \frac{\pi \alpha}{4}, \quad (2.33)$$

Заменим объемную влажность массовой (через плотности материала в слое и воды):

$$\omega = \frac{\pi \alpha}{4} \cdot \frac{\gamma}{\gamma_{мс}}, \quad (2.34)$$

Подставив численные значения  $\gamma_в = 1,0$  и  $\gamma_{мс} = 1,6 \text{ г/см}^3$  и решив уравнение относительно  $\alpha$ , получим

$$\alpha = 2\omega, \quad (2.35)$$

Тогда

$$K_{\max} = \frac{\pi \sigma}{4R} \left( \frac{1}{\omega} + 1 \right), \quad (2.36)$$

Обычно в песках максимальная влажность  $\omega$  составляет 20 %, или 0,2. После соответствующих преобразований формула получает вид:

$$K_{\max} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\pi \sigma}{R} = 0,00353 \frac{1}{R}, \text{ Н/см}^2, \quad (2.37)$$

Для различных значений  $R$  величина  $K_{\max}$  имеет следующий порядок величин:

$R, \text{ см} \dots\dots\dots 1$	0,1	0,01	0,001
$K_{\max}, \text{ Н/см}^2 \dots\dots\dots 0,00353$	0,0353	0,353	3,53

Полученные расчетом величины  $K_{\max}$  и характер их зависимости от  $R$  близки к экспериментальным данным.

Удельная величина сил сцепления в слое из шарообразных частичек, найденная аналогичным расчетом, оказалась в два раза меньше, чем в слое из частиц неправильной остроугольной формы.

### 2.3.3 Структура слоя сыпучего материала

При окомковании железорудных материалов возможно образование макроструктуры двух типов: ячеистой и гранулированной.

**Ячеистая структура**, когда слой сыпучего материала сложен из небольших сростков неправильной формы, образованных несколькими минеральными частичками. Такая структура получается обычно при

окомковании сравнительно грубозернистых материалов и мелких материалов при влажности ниже оптимальной.

Ячеистая структура обладает малым сопротивлением уплотняющим нагрузкам. Следует отметить, что на большинстве отечественных аглофабрик из-за недостаточного времени окомкования (около 1 мин) агломерационная шихта находится именно в таком вспушенном, плохо гранулированном состоянии, вследствие чего легко уплотняется при прохождении через загрузочные устройства, под действием вакуума на агломашине и при переувлажнении во время спекания в слое.

**Гранулированная структура** образуется при окомковании мелких материалов, содержащих определенное количество тончайших, коллоидных классов; каждый комочек имеет минимальную пористость. Зерна материала образуют наиболее плотную укладку. Значительно меньшую пористость по сравнению с предыдущим типом структуры имеет и сам слой из таких гранул. Однако благодаря большей величине эквивалентного диаметра зерен газопроницаемость гранулированной шихты оказывается выше газопроницаемости шихты с ячеистой структурой. Необходимо подчеркнуть высокую устойчивость гранулированной шихты против различных уплотняющих и разрушающих воздействий.

Для характеристики процесса окомкования агломерационных шихт и особенно тонкоизмельченных концентратов наибольшее значение имеют коагуляционная и конденсационная структуры.

В **коагуляционных структурах** частицы дисперсной фазы связаны в беспорядочную пространственную сетку так, что по микроплощадкам контакта остаются тонкие прослойки жидкой среды. Вследствие этого такие структуры обладают сравнительно низкой прочностью и вместе с тем ярко выраженной пластичностью - способностью к весьма большим остаточным деформациям без разрушения.

**Конденсационные структуры** образуются из коагуляционных в результате уменьшения толщины жидких прослоек в местах контактов частиц (с полным удалением жидкости в пределе из этих зазоров) и последующего сближения частиц до прямого соприкосновения. При этом прочность структуры непрерывно растет до максимального значения, а способность к пластично-вязким деформациям постепенно падает так же, как и тиксотропность. Механическое разрушение структуры необратимо, однако

в отличие от кристаллизационных конденсационные структуры под действием избытка влаги способны вновь превращаться в коагуляционные.

В обоих типах структур (коагуляционных и конденсационных) сцепление между частицами материала определяется силами молекулярного взаимодействия.

#### **2.3.4 Характеристика сил сцепления во влажном сыпучем материале**

Увлажненный мелкий сыпучий материал приобретает некоторые свойства твердого тела: кроме сопротивления сжатию, он обладает заметной прочностью при растяжении, изгибе, срезе, способностью сохранять придаваемую форму и т.д. Все это свидетельствует о наличии внутри слоя определенных связующих сил, величина которых зависит от свойств материала, влажности, типа структуры слоя.

В объеме увлажненного сыпучего материала возможны, по крайней мере, четыре типа сил:

- 1) коллоидного сцепления;
- 2) механического сцепления;
- 3) молекулярного взаимодействия;
- 4) капиллярного взаимодействия.

В обычных железных рудах и концентратах коллоидных веществ содержится сравнительно мало.

Добавка к тонкоизмельченным рудам и концентратам в качестве связующего коллоидных веществ, таких как бентонит, незначительно увеличивает прочность сырых гранул. Положительная роль этих добавок проявляется в процессе формирования зародышей гранул, а также при сушке.

Силы механического сцепления (зацепления) являются по существу силами трения, возникающими при движении одного слоя сыпучего материала по другому. Механическое сцепление по своей природе не является силой, способной стягивать отдельные зерна друг другу. Оно оказывает сопротивление разрушению некоторого объема сыпучего тела лишь при наличии связующих сил.

В отличие от активных сил (капиллярных или молекулярных), силы механического сцепления зависят от величины внешнего давления. Они увеличиваются по мере роста последнего и, наоборот, при снятии

нормальных нагрузок силы механического сцепления падают до нуля. Таким образом, механическое сцепление в слое сыпучего материала не имеет самостоятельного значения и возникает вследствие проявления других сил. При окомковании железорудных материалов основными силами являются *молекулярные* и *капиллярные силы*. Абсолютная величина и относительное значение каждой из них определяется свойствами сыпучего материала, количеством влаги и структуры слоя.

Широкое распространение среди агломератчиков для объяснения прочности влажных окатышей получила теория «капиллярного взаимодействия», основные положения которой были высказаны в 1948 г. М.А. Нечепоренко. В наиболее полном виде теория представлена в работах Тигершельда и Ильмони. По этой теории поры в комке рассматривались как система капилляров, концы которых выходят на его поверхность. Считается, что благодаря наличию менисков на двух противоположных концах каждого такого «капилляра» обеспечивается стягивание частичек, представляющих «стенки» капилляра. Тигершельд и Ильмони дают следующее аналитическое выражение для расчета капиллярных сил:

$$z = 0,075SP_s \frac{1 - E}{E}, \quad (2.38)$$

где  $z$  - величина капиллярных сил;

$S$  - удельная поверхность концентрата;

$P_s$  - истинная плотность концентрата;

$E$  - абсолютная пористость комка.

Экспериментально была подтверждена прямая зависимость между величиной удельной поверхности комка и сопротивлением его при сжатии, а также между величиной капиллярной силы и пределом прочности комка при сжатии.

Одним из факторов, влияющих на величину сил сцепления частичек железорудных материалов, является *содержание воды*. В соответствии с изложенными положениями зависимость прочности от влажности имеет экстремальный характер. Содержание воды, соответствующее максимуму прочности, в каждом конкретном случае зависит от свойств твердой фазы (гранулометрического состава, физико-химического состояния поверхности частичек) и динамики окомкования, определяющей тип структуры комка.

При изучении прочности сцепления увлажненных мелких кристаллических материалов (магнетитовых концентратов, кварца) отмечено появление двух максимумов, первый из которых наблюдается при влажности, соответствующей примерно ММВ, а второй - МКВ. Наиболее вероятным представляется следующий механизм действия влаги в слое агломерационной шихты.

При капельно-структурном увлажнении сухого сыпучего материала вода распределяется неравномерно и в общем объеме, и по поверхности каждой частички; причем второй тип неравномерности остается даже после тщательного механического перемешивания аглошихты - вода стягивается к точкам контакта частичек, т.е. находится в капиллярно разобщенном состоянии в виде отдельных, не сообщающихся друг с другом манжет. Повышение прочности сцепления частичек материала при последующем постепенном увлажнении происходит либо за счет увеличения числа таких манжет (при недостаточно совершенном перемешивании, когда вода была собрана не у каждого контакта), либо за счет увеличения воды в манжетах.

Влажность, при которой наблюдается первый максимум прочности, характеризуется наличием манжет во всех точках контакта и максимально возможным объемом воды в них. С увеличением влажности сверх предельного значения вода переходит в канатное состояние и, наконец, полностью заполняет пору. При этом происходит уменьшение, а затем полное исчезновение стягивающих капиллярных менисков, что и вызывает постепенное падение сил сцепления.

Опыты показали, что с увеличением влажности (от нуля) происходит увеличение пористости минерального скелета образца (увеличение объема пор, заполненных водой и воздухом). Адсорбированные на поверхности частиц водные пленки, обладающие высокой плотностью и прочностью, как бы увеличивают размеры зерен материала, отдаляя их при укладке друг от друга. Этот факт служит еще одним подтверждением существования молекулярного взаимодействия в объеме увлажненного материала. Однако в этом диапазоне влажности (вблизи ММВ) значительная часть пор остается заполненной воздухом - система является трехфазной. Следовательно, сцепление между частичками при влажности, соответствующей первому максимуму прочности, обусловлено в первую очередь капиллярными силами.

Совершенно иной механизм взаимодействия воды с минеральными

частичками при высокой влажности материала. При полном заполнении всех пор водой (состояние МКВ) капиллярные силы исчезают; частички материала получают большую свободу взаимного перемещения, в результате чего облегчается получение более плотной структуры образца. В этом случае прочность сцепления обусловлена только молекулярными силами, схема действия которых представлена на рис. 2.17.

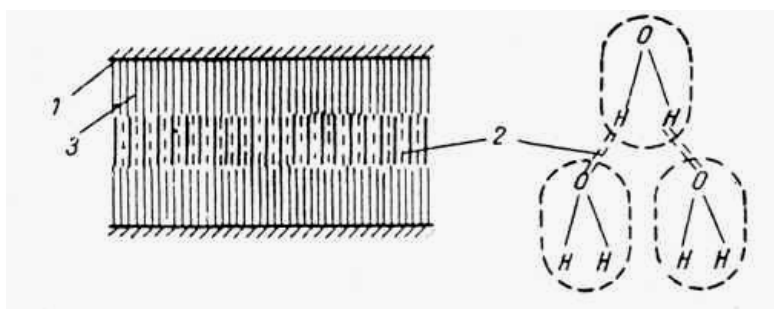


Рис. 2.17 - Структурная схема взаимодействия двух гидрофильных частичек с помощью адсорбированных водных пленок:

1 - поверхность твердых частичек; 2 - «водородные мостики» (водородная связь); 3 - слой адсорбированной воды

Сцепление между отдельными мелкими частичками обусловлено своеобразным «клеевым мостом», образующимся благодаря наличию между поверхностями частичек адсорбированных водных пленок. Адгезия молекул воды и их ориентировка в пространстве возникают за счет силового поверхностного поля частички, а когезия (сцепление между молекулами воды) - за счет водородных связей, обладающих сравнительно высокой энергией.

Таким образом, первый максимум прочности, соответствующий величине максимальной молекулярной влагоемкости (максимальной пористости образца), в значительной степени объясняется капиллярными силами, а второй, возникающий при капиллярном насыщении водой образца (минимальной пористости), - молекулярными силами.

Вторым фактором, от которого в сильной степени зависит прочность сцепления железорудных материалов, является их гранулометрический состав. При исследовании фракций однородных по крупности зерен с увеличением размера частиц происходит закономерное падение прочности сцепления. В то же время для многофракционных смесей зависимость между

максимальным размером частичек и прочностью проявляется не так четко. Кроме того, такие смеси обладают повышенной прочностью по сравнению с однородными фракциями. Так, для кварца, например, получены следующие данные прочности, Н/см<sup>2</sup>:

Фракция, мм:	
0,063-0,10	1,4
0,250-0,315	0,5-0,7
0-0,10	2,8
0-0,315	2,0

О сильном влиянии ситового состава на величину сил сцепления свидетельствуют результаты опыта, проведенного со смесью двух фракций кварца: - 0,05 и 0,250-0,315 мм в отношении 3 : 7, обладающей наиболее высокой плотностью упаковки частиц. Пористость смеси составила 43 % (против 50 % для фракций - 0,05 мм и 53 % для фракций 0,25-0,315 мм). Прочность на раздавливание такой двухкомпонентной смеси составила 2,2 Н/см<sup>2</sup>, что почти в четыре раза выше, чем прочность фракций 0,25-0,315 мм. Характерно также, что фракция -0,315 мм вследствие большей пористости (45 %) имела меньшую прочность, чем исследованная смесь.

С ростом содержания крупных фракций происходит не только уменьшение абсолютного значения прочности сцепления, но и постепенное закономерное снижение оптимальной влажности, соответствующей первому максимуму прочности.

Так, для различных фракций кварца (мм) оптимальная влажность составила:

-0,05	-0,063	-0,10	-0,16	-0,25	-0,315
7-8%	7-8%	6-7%	~5%	4%	4%

Уменьшение величины оптимальной влажности связано с уменьшением удельной поверхности материала в результате ввода более крупных классов.

Влияние гранулометрического состава на прочность влажных образцов проявляется через изменение среднего расстояния между частичками. Чем ближе друг к другу находятся их поверхности, тем более упорядоченно ориентированы молекулы воды адсорбированных пленок, тем сильнее



проявляется действие водородной связи (выше сила сцепления во влажном материале). В первом приближении среднеэффективное расстояние между частичками может быть оценено величиной радиуса капилляров, определенного по скорости капиллярного всасывания. Для всех исследованных материалов меньшему значению радиуса капилляров соответствовала большая прочность сцепления.

Расстояние между твердыми поверхностями может быть выражено через величину удельной поверхности материала и пористость образца (окатыша). Как известно:

$$d = \Phi d_3 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}, \quad (2.39)$$

где  $d$  - среднее расстояние между частичками;

$\Phi$  - коэффициент формы частичек (для шара  $\Phi = 2/3$ );

$d_3$  - средний размер зерен материала;

$\varepsilon$  - пористость слоя.

Если принять, что материал представлен шарообразными частичками со средним диаметром  $d_3$ , то количество их в единице объема слоя составит:

$$n = \frac{1}{\frac{\pi d_3^3}{6}}, \quad (2.40)$$

Поверхность каждой частички:

$$s_1 = \pi d_3^2, \quad (2.41)$$

Общая удельная поверхность единицы объема материала

$$S_0 = \pi d_3^2 \frac{6(1 - \varepsilon)}{\pi d_3^3} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_3}, \quad (2.42)$$

Если удельная поверхность материала выражена в  $\text{см}^2/\text{г}$  ( $S'_0$ ), то

$$S_0 = S'_0 \gamma_{\text{нас}}, \quad (2.43)$$

где  $\gamma_{\text{нас}}$  - насыпная масса материала.

После соответствующих подстановок

$$d = \frac{4\varepsilon}{S'_0 \gamma_{\text{нас}}}, \quad (2.44)$$

Величина радиусов капилляров, найденная из формулы после подстановки в нее числовых значений  $S'_0$ ,  $\gamma_{\text{нас}}$  и  $\varepsilon$ , например, для концентрата

ЮГОКа, составила  $9 \cdot 10^{-5}$  см. Учитывая допущения, принятые при выводе формулы, а также заниженную величину удельной поверхности, определяемую по скорости фильтрации воздуха через слой, такая величина радиусов капилляров удовлетворительно соответствует найденному ранее значению по скорости капиллярного всасывания бензола и четыреххлористого углерода.

Если предположить, что прочность молекулярной связи обратно пропорциональна расстоянию между твердыми поверхностями, то формула, отражающая эту зависимость, получает вид (для сферических частичек, по В.И. Коротичу)

$$\sigma = K \frac{1}{4} S'_0 \gamma_{\text{нас}} \frac{1}{\varepsilon}, \quad (2.45)$$

Для общего случая

$$\sigma = K_1 S'_0 \gamma_{\text{уд}} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}, \quad (2.46)$$

Структура формулы получилась аналогичной формуле Тигершельда и Ильмони, хотя в основу была положена схема молекулярного взаимодействия между частичками.

Анализ полученного выражения показывает, что прочность сцепления прямо пропорциональна величине удельной поверхности материала и находится в сильной зависимости от пористости образца. Так, например, уменьшение пористости слоя от 0,5 до 0,45 и 0,4, т.е. на 10 и 20 % (отн.), увеличивает прочность на 22 и 50 %.

Известно также, что невозможно получить достаточно прочный образец во влажном состоянии из очень тонкого гидрофильного материала - образуется типично коагуляционная структура. Из-за отсутствия более крупных зерен (размером в десятые и сотые доли миллиметра) даже под воздействием динамических нагрузок не удастся прорвать сольватные оболочки, окружающие каждую частичку, и сблизить их. Поэтому, несмотря на громадную удельную поверхность таких материалов, пористость образца получается довольно высокой - частички оказываются на значительном удалении друг от друга, что и ослабляет силу молекулярного сцепления.

Общая схема взаимодействия воды с железорудными материалами

различного гранулометрического состава может быть представлена следующим образом.

При небольшом содержании в сыпучем материале мелких фракций зазоры между крупными зернами остаются практически свободными (рис. 2.18, а). В связи с этим сравнительно высокое среднеэффективное расстояние между частичками обуславливает пониженную прочность сцепления. Дополнительное введение в систему небольшого количества тонкодисперсного материала (например, бентонита) не меняет принципиальной картины - мельчайшие частички находятся в виде отдельных разобщенных точек в объеме свободной воды, заполняющей поры, и почти не увеличивает взаимную связь крупных зерен.

При большом содержании мелких фракций структура материала становится более плотной (рис. 2.18, б). Положительная роль крупных фракций заключается в том, что они создают своеобразный «скелет» образца, обладающий значительным сопротивлением воздействию статических и динамических нагрузок, а определенное количество мелких частичек «уменьшает» среднее расстояние между крупными зернами, благодаря чему возникают силы, обеспечивающие сцепление последних и препятствующие изменению жесткой структуры слоя. Только при определенном соотношении крупных и мелких частичек получается наиболее плотная упаковка зерен и наиболее высокая сила сцепления увлажненного материала.

В том случае, когда содержание мелочи превышает оптимальную величину, структура слоя резко меняется. Очень высокое количество мелких фракций не только полностью заполняет поры между крупными зернами, но и раздвигает их, нарушая жесткость скелета образца. В этом случае крупные зерна располагаются изолированно друг от друга и практически не оказывают влияния на свойства сыпучего материала (рис. 2.18, в). В результате этого материал в увлажненном состоянии образует коагуляционную структуру, обладающую пониженной прочностью.

Таким образом, для получения достаточно высокой прочности сцепления во влажном состоянии комкуемый материал должен содержать разнообразные по крупности фракции с определенным количеством тонких (коллоидных) классов.

Безусловное влияние на величину сил сцепления во влажном сыпучем

материале оказывает *природа твердых частичек*, а именно: прочность минеральных зерен, форма частичек, физическое состояние их поверхности и химико-минералогический состав твердой фазы.

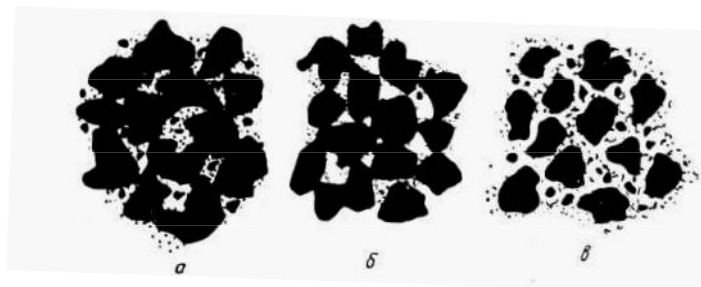


Рис. 2.18 - Структура уплотненного материала при различном соотношении крупных и тонких фракций

Поверхность твердых веществ, обладающих малопрочными кристаллическими решетками, легко разрушается под воздействием различных динамических нагрузок, а также под влиянием адсорбционных сил (расклинивающего эффекта тонких пленок воды), в результате чего образуются тонкодисперсные фракции, оказывающие определенное влияние на характер взаимодействия твердой фазы с водой. Косвенную оценку материалов в этом отношении дают результаты седиментационного анализа фракции -0,05 мм. По-нашему мнению, содержание класса -0,03 мм может характеризовать прочность зерен материала, обусловленную его природой. По способности образовывать дисперсные фракции железные руды располагаются в следующем порядке: магнитные железняки, мартиты, полумартиты, красные железняки, бурые железняки.

Существенное воздействие на структуру слоя оказывает форма твердых частичек. Так, остроугольные, неправильной формы зерна образуют рыхлую пористую структуру слоя, обладающую пониженной прочностью сцепления. Наоборот, частички округлой формы укладываются более плотно с меньшим расстоянием между поверхностями и с соответственно более высокой прочностью сцепления.

Большая величина сил сцепления наблюдается у материалов, частички которых обладают шероховатой поверхностью. Рельеф поверхности способствует возникновению в образце значительной величины сил механического сцепления, благодаря чему влажный материал приобретает

большую стойкость сопротивлению динамическим воздействиям.

Химический и минералогический составы материала оказывают значительное влияние на силы сцепления через изменение величины смачиваемости твердой поверхности. Различные минералы, слагающие тот или иной материал, характеризуются своим типом структуры кристаллической решетки, своим типом атомной и молекулярной связи, вследствие чего обладают неодинаковой энергией взаимодействия с молекулами воды - неодинаковой степенью гидратируемости. Минералогические типы железных руд можно расположить в порядке усиления их гидрофильных свойств следующим образом:

**гематиты → магнетиты → гидраты оксидов железа.**

Как правило, указанные выше три параметра, характеризующие способность сыпучего материала взаимодействовать с водой, изменяются однозначно. Так, например, плотнокристаллические магнетитовые концентраты (оленегорские, лебединские, ЮГОКа), обладающие сравнительно высокой прочностью зерен, содержат небольшое количество тонкодисперсных классов; частички имеют гладкие поверхности, что облегчает взаимное проскальзывание их и препятствует сохранению жесткого минерального скелета образца. Так как раскалывание зерен магнетита происходит в большинстве случаев по плоскостям отдельности, то поверхность частичек имеет мало электрических зарядов — такой материал гидратируется недостаточно хорошо.

Окисленные железные руды и особенно бурые железняки благодаря дефектной структуре кристаллических решеток при дроблении и окомковании дают повышенное количество тонких фракций; частички имеют неправильную форму с сильно нарушенной поверхностью, обладающей высокой степенью шероховатости. Химико-минералогический состав минералов, входящих в эти руды, обеспечивает хорошую гидратируемость поверхности вплоть до химического взаимодействия твердой фазы с водой.

Одной из особенностей взаимодействия сыпучих материалов с водой является необратимость процессов увлажнения и удаления влаги из материала. Если слой сухого сыпучего материала насыщается водой путем капиллярного всасывания, то увлажнение этого материала происходит сразу

до состояния максимальной капиллярной влагоемкости - водой заполняются все поры.

При удалении жидкости из пористого тела (например, при сушке) собственно капиллярное состояние последовательно проходит через канатное и стыковое, т.е. вода удаляется вначале из наиболее крупных пор и остается в них в виде отдельных не сообщающихся друг с другом манжет. В одном из таких промежуточных состояний капиллярные (стягивающие) силы получают максимальное значение. Эта же закономерность - повышение прочности сцепления при частичном удалении воды из сыпучего материала - сохраняется и в том случае, когда вода в нем находится в состоянии молекулярной влагоемкости (в связанном состоянии). При этом в процессе сушки увеличение прочности сцепления происходит с момента потери слабосвязанной воды, в результате чего отдельные частички материала сближаются с соответствующим увеличением силы взаимной связи.

Факт повышения прочности сцепления сыпучего материала, после некоторой подсушки, отмечался рядом исследователей. Естественно, что на характер изменения влажности и его прочности определенное влияние оказывает скорость сушки: чем она ниже, тем выше сила связи частично подсушенного образца.

## **2.4 Механизмы образования и роста сырых гранул при окомковании**

Максимальная прочность сцепления частичек железорудного материала получается только после добавки определенного количества воды. Вместе с тем опыты показывают, что железорудные материалы (особенно мелкие), увлажненные до оптимальной величины и предварительно тщательно перемешанные, практически не комкуются - в грануляторе пересыпается рыхлая пористая масса без комочков. При соприкосновении отдельных зерен увлажненного материала в процессе перемешивания происходит слияние окружающих их водных пленок и стягивание свободной воды к месту контакта с образованием капиллярных менисков, вызывающих взаимное сцепление зерен. Через некоторое время весь материал переходит в рыхлое, вспушенное состояние, т.е. образуется

ячеистая структура (рис. 2.19, а). Капиллярные силы, возникшие в точках контакта частиц, препятствуют образованию плотной укладки зерен в комке.

Таким образом, наряду с благоприятным гранулометрическим составом и оптимальной влажностью обязательным условием успешного течения процесса окомкования является наличие в объеме влажного материала особых центров - зародышей комочков и определенных уплотняющих нагрузок.

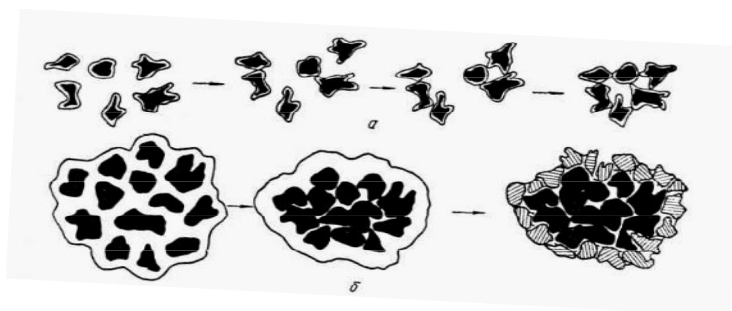


Рис. 2.19 - Схема образования ячеистой (а) и гранулированной (б) макроструктуры слоя

Основному динамическому воздействию комкуемый материал подвергается при ударе о неподвижный слой материала или о стенку гранулятора. В этот момент большая часть кинетической энергии, которую приобрел комок при скатывании вниз, расходуется на совершение остаточной деформации - на перемещение зерен и уплотнение окатыша. Очевидно, что величина кинетической энергии определяется не только скоростью скатывания, но и массой комочка.

В связи с этим должен существовать минимальный размер влажного комочка, чтобы при ссыпании он приобрел достаточную величину кинетической энергии. Если масса комочка меньше критической величины, то накопленной энергии не хватит для совершения работы уплотнения - этот комочек не сможет стать зародышевым центром. Именно такой массой, меньше критической величины, обладают ячеистые агрегаты, составляющие равномерно увлажненный материал.

Образование зародышей происходит вблизи подвода увлажнителя, где наиболее вероятно переувлажнение шихты. Эта часть тарели называется зоной образования зародышей. Остальная часть тарели называется зоной

окомкования. Определенный гранулометрический состав получаемых окатышей может измениться только в том случае, если часть окатышей с низкой прочностью при ударах о стенки окомкователя или взаимных столкновениях разрушится.

Большую плотность имеют те окатыши, на которые при столкновениях действуют небольшие силы. Окатыши, подвергнутые воздействию больших сил, разрушаются, но возможен их повторный рост. Процесс роста окатышей заканчивается по достижении равновесного состояния. Ход процесса окомкования до наступления равновесного состояния зависит от гранулометрического состава смеси: если смесь содержит только тонкоизмельченные частицы, то скорость роста окатышей будет низкой. Одновременно с увеличением размеров окатышей возрастает и их плотность. Силы, которые возникают при столкновении окатышей между собой или со стенками установки, часто являются недостаточными для разрушения окатышей, но могут увеличивать их плотность. Если смесь содержит только крупные частицы, то вероятность разрушения окатышей при столкновениях возрастает. В системах с зернами разных размеров образовавшиеся крупные комки при столкновениях с мелкими разрушают их и растут за счет материала разрушенных окатышей. В результате скорость роста окатышей уменьшается, но наблюдается уплотнение окатышей, повышение их прочности и сопротивление разрушению.

В зависимости от гранулометрического состава комкуемых материалов возможны два механизма окомкования. Согласно одному – из более мелких зерен материалов образуются зародыши окатышей, которые под влиянием различных сил в окомкователе растут до требуемых размеров. По другому механизму – более мелкие частицы материала накатываются на поверхность более крупных зерен.

При окомковании тонкоизмельченных концентратов, как правило, не имеется большого диапазона размеров зерен. Поэтому образование окатышей по второму механизму маловероятно. Этот механизм может реализоваться при предварительном окомковании агломерационной шихты.

Сырые окатыши формируются под действием ряда элементарных процессов. Отдельные фазы формирования сырых окатышей можно изобразить схематически в определенной последовательности (рис. 2.20).





Рис. 2.20 - Отдельные фазы формирования сырых окатышей

Перечисленные семь явлений полностью отражают процессы, протекающие при изменении формы окатышей и их количества. Образование зародышей происходит под действием одного или нескольких процессов.

При непрерывном производстве окатышей и при производстве окатышей с загрузкой материала через определенные интервалы сочетание отмеченных явлений неодинаково. В последнем случае характерными являются нуклеация (образование зародышей) и коалесценция при определенной степени переноса массы после истирания, а также расщепление и расслаивание. Непрерывный способ окомкования характеризуется коалесценцией и расслаиванием влажного материала, подаваемого на поверхность окатышей.

#### 2.4.1 Образование зародышей гранул

Первыми образуются трехфазные комки. При перемещении смеси в окомкователе частицы материала ударяются о стенки установки и сталкиваются между собой, в результате чего создаются условия для действия механических сил. Под влиянием этих сил частицы в комках сближаются, образуя зародыши окатышей. Затем происходит их дальнейшее формирование.

При ударе материала о стенку окомкователя или о слой материала большая часть кинетической энергии комка зерен, полученной им при движении в окомкователе, расходуется на деформацию, т.е. перемещение зерен в комке и его уплотнение. Величина кинетической энергии переувлажненного комка зерен определяется скоростью его движения в окомкователе и массой. Если масса переувлажненного комка незначительна, то его кинетической энергии будет недостаточно для перестройки комка в

зародыш окатыша. Такой комок имеет решетчатую структуру, и капиллярные силы, возникающие в местах контакта частиц, препятствуют более плотной упаковке его зерен.

Окомкование тонкоизмельченного материала возможно только в присутствии зародышевых центров, которые могут возникать в переувлажненной части материала. Сгустки зерен, возникающие в местах переувлажнения, имеют массу, достаточную для того, чтобы величина их кинетической энергии превысила критическую энергию, необходимую для перестраивания зерен в зародыше.

При окомковании материалов, влажность которых на 0,5-1% меньше оптимального значения, процесс протекает таким образом, что вода, попадающая в окомкователь в виде мелких капель, распространяется во всех направлениях и заполняет пространство между зернами до тех пор, пока влажность комка не достигнет максимальной капиллярной влагоемкости.

На этом этапе рост зародышей происходит вследствие накатывания еще неокомкованной массы материала или образования нестабильной конфигурации двойников. Схема присоединения зерна к комку показана на рис. 2.21. Сила сцепления частиц с комком в момент их касания, т.е. до стабильного соединения зерна с поверхностью комка, очень мала. Более вероятным является образование двойников между зародышами комков неодинакового диаметра и прежде всего между комками и зародышами комков на переходной стадии. Схематически этот процесс представлен на рис. 2.22. Возникновение двойного зародыша наиболее вероятно в случае его перекатывания по слою смеси. Сила взаимосвязи в двойном зародыше незначительная, поэтому для сохранения такого зародыша ему необходимо сообщить вращательное движение. В результате двойной зародыш перестраивается в одно целое и создаются благоприятные условия для его дальнейшего роста.

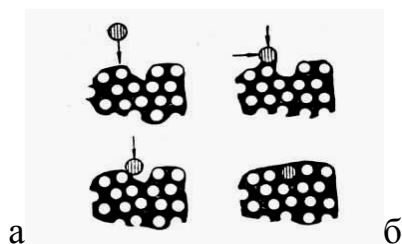


Рис. 2.21 - Схема присоединения частиц на поверхность комков

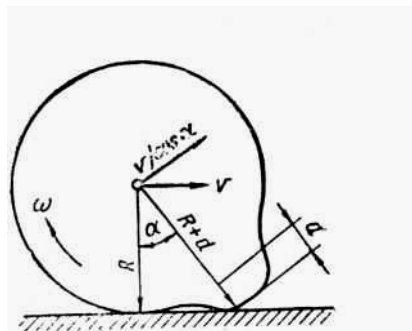


Рис. 2.22 - Возникновение близнецов

На стадии возникновения комков изменяется не только размер зародышей, но и плотность упаковки частиц, что ведет к уменьшению пористости. Стадия считается законченной, когда объем пор в зародыше сравняется с объемом добавленной воды.

#### 2.4.2 Рост размеров окатышей

В дальнейшем комочки в окомкователе в результате многократных ссыпаний и ударов о неподвижный слой материала уплотняются - отдельные частички за счет взаимного перемещения укладываются более плотно. При этом избыточная влага выдавливается на поверхность комочка, в результате чего становится возможным дальнейшее присоединение к такому комку сухих частичек (заштрихованные на рис. 2.21, б). По мере приближения частичек друг к другу толщина пленок связанной воды становится все меньше, прочность сцепления увеличивается (рис. 2.23). Благодаря внешним динамическим воздействиям преодолевается упругое сопротивление водной пленки, частички «захватываются» «молекулярной ловушкой» и притягиваются друг к другу. Следует подчеркнуть, что сближение частичек за счет уменьшения толщины адсорбированных пленок возможно только в том случае, когда избыток воды поглощается на поверхности комочка, например, в результате присоединения новых частичек материала. При данном режиме работы гранулятора имеется определенная минимальная толщина водных пленок внутри комка, соответствующая величине динамических нагрузок. Как только этот предел будет достигнут, дальнейшее выделение воды на поверхность комка прекратится, окатыш перестает расти, его прочность и размер достигнет максимальной величины.

В процессе окатывания отдельные частички, как это было показано

ранее, сближаются до расстояний порядка  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  мм, что вызывает появление отрицательного капиллярного давления, препятствующего действию центробежной силы величиной до  $15,0 \text{ Н/см}^2$ . Естественно, что при «сухом» способе гранулирования величина окатышей не может регулироваться только величиной капли воды, попадающей в слой сыпучего материала. Для получения больших окатышей (15-30 мм) величина одновременно поступающего объема воды в этом случае должна была бы составлять  $1\text{-}4 \text{ см}^3$ . Отдельных капель такой величины получить невозможно. Вместе с тем полученный таким образом рыхлый и массивный комок под воздействием повышенных динамических нагрузок в окомкователе разрушится либо (при малых усилиях) не приобретет достаточной плотности и прочности.

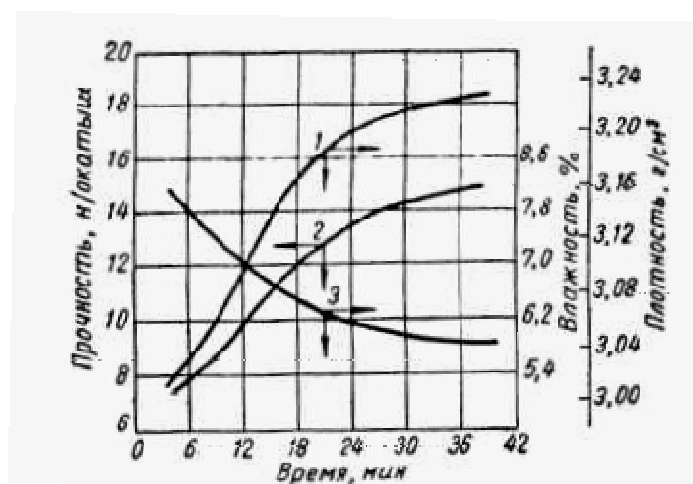


Рис. 2.23 - Изменение плотности (1), прочности (2) и влажности (3) окатышей со временем окомкования

В связи с этим окатыши больших размеров получают путем последовательной накатки отдельных слоев материала на первоначальный зародыш, образующийся при попадании капли нормальных размеров в слой материала. Для создания водной пленки на поверхности гранулы, обеспечивающей прилипание сухих мелких частичек, непосредственно на слой зародышей дают некоторое количество воды.

Таким образом, в практических условиях заданное количество воды, обеспечивающее оптимальную влажность, делят на две части. Большую часть дают в слой сухих материалов для образования зародышей, а меньшую - на участок пересыпания крупных комков. В этом случае окатыши уже не

имеют однородной структуры, не являются «гомогенными», а состоят из отдельных слоев, обладающих несколько различающимися свойствами.

В результате большого числа опытов определены наиболее эффективные участки подачи воды и материала при окомковании на тарельчатом грануляторе (рис. 2.24).

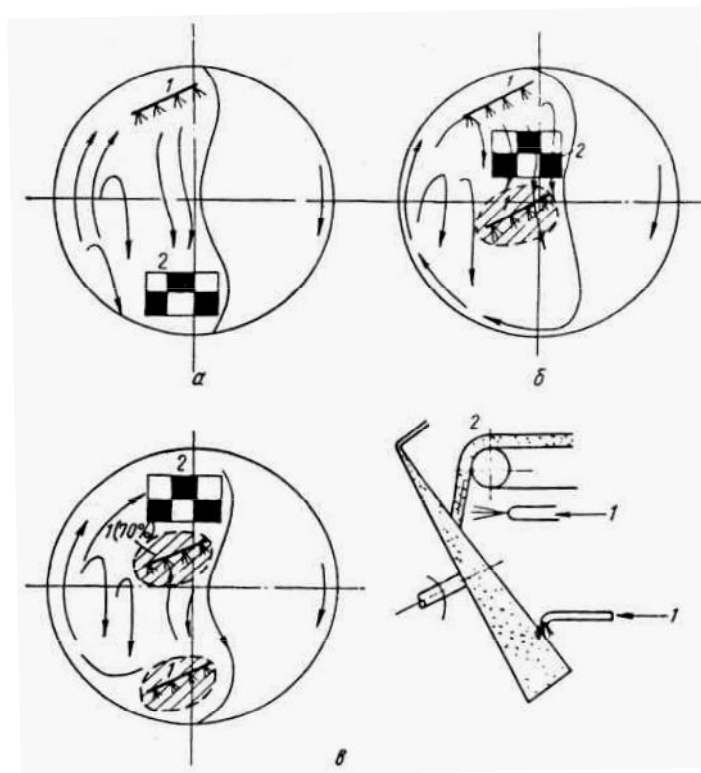


Рис. 2.24 - Различные варианты подачи материала и воды в процессе окомкования на тарельчатом грануляторе: а – получение крупных комков (10-30 мм); б – получение комков средних размеров (5-10 мм); в – получение мелких гранул (1-5 мм); 1 – вода; 2 – материал

### 2.4.3 Окомкование грубозернистых агломерационных шихт

Присутствием в исходной агломерационной шихте, кроме мелочи, крупных фракций руды, возврата или добавок объясняется проявление некоторых особенностей процесса окомкования по сравнению с грануляцией тонкоизмельченных материалов.

Опыты показывают, что при тщательной грануляции комочки агломерационных шихт в большинстве случаев состоят из ядра - кусочка руды или возврата, на поверхности которого находится оболочка из тонких фракций. Экспериментально установлено, что в качестве зародышевых

центров могут быть частички крупнее 1-2 мм, в связи с чем этот размер является критическим, разделяющим агломерационную шихту на две части: крупные фракции образуют так называемую **комкующую часть** (способствующую окомкованию), а мелкие фракции - **комкуемую часть**.

В соответствии с таким механизмом скорость окомкования и газопроницаемость агломерационных шихт должны существенно повышаться с увеличением доли комкующих фракций - количества возврата.

Влияние количества возврата на качество окомкования наиболее подробно было изучено для шихты череповецкой аглофабрики (по В.И. Коротичу). Результаты опытов представлены на рис. 2.25. Установлено, что при малом количестве возврата (до 20-30 %) качество шихты практически не меняется: газопроницаемость увеличивается незначительно. Особенно сильное воздействие оказывает возврат при добавке его в шихту в количестве 40-70%. При дальнейшем увеличении его доли возрастание газопроницаемости шихты происходит в меньшей степени.

Эта же закономерность в основном сохраняется и при спекании, что свидетельствует о значительном влиянии газопроницаемости исходной шихты на скорость спекания. Однако зависимость выхода годного агломерата от количества возврата должна иметь экстремальный характер, так как для сохранения баланса возврата, чем его больше вводится в шихту, тем больше требуется удалять его из спеченного материала.

1 - исходная холодная шихта; 2 - переувлажненная шихта; 3 - средняя скорость просасывания за период спекания; 4 - удельная производительность по всему спеку; 5, 6, 7 - то же, по годному агломерату (при содержании руды в шихте соответственно 5-0; 6-10 и 7-20 %). Определение скорости просасывания воздуха и спекания проводили при вакууме 9 кН/м<sup>2</sup>

Если известна найденная экспериментально зависимость производительности агломерационной установки по всему спеку (годный агломерат и возврат) от количества комкующих фракций в шихте  $Q_0 = \varphi(P_{\epsilon})$ , то количество возврата будет составлять  $Q_0 = \varphi(P_{\epsilon})P_{\epsilon}$ , а количество годного агломерата:

$$Q_a = Q - Q_{\epsilon} = \varphi(P_{\epsilon}) - \varphi(P_{\epsilon})P_{\epsilon}, \quad (2.47)$$

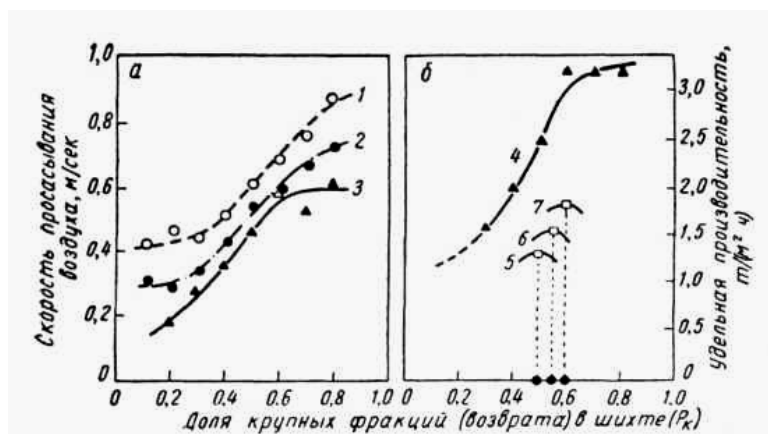


Рис. 2.25 - Влияние количества крупных фракций (возврата) в шихте Череповецкой аглофабрики на ее газопроницаемость (а) и удельную производительность (б) при спекании (по В.И. Коротичу)

Оптимальное содержание возврата в шихте, обеспечивающее максимальную производительность агломерационной машины по годному агломерату, находят дифференцированием уравнения. Так, для шихты Череповецкой аглофабрики в практическом диапазоне содержания возврата,  $\varphi(P_в) = 0,1 + 4,8P_в$ , оптимальное количество возврата составило 49 %, а максимальная удельная производительность по выходу годного 1,30 т/(м<sup>2</sup>·ч).

Полезным является добавка в шихту наряду с возвратом дробленой руды крупностью 3-5 мм (если это допускается по содержанию железа), в результате увеличивается доля комкующих фракций, улучшается качество окомкования, растет производительность машины. Так, при добавке в шихту дробленой руды уравнение получает вид:

$$Q_a = \varphi(P_в + P_p) - \varphi(P_в + P_p)P_p, \quad (2.48)$$

При введении в состав исследовавшейся шихты 10; 20 % руды оптимальное количество возврата составит соответственно 44; 39 %, количество комкующих фракций 54; 59 %, максимальная удельная производительность возрастает до 1,54 и 1,83 т/(м<sup>2</sup>·ч).

В идеальном случае все мелкие частички могут быть накатаны на крупные. Шихта будет состоять только из гранул, число которых равно количеству крупных зерен.

Для этого предельного случая эффективный диаметр комочков гранулированной шихты может быть найден следующим образом.

Пусть  $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$  - количество (масса) комкующих фракции со

средним диаметром зерен соответственно  $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ ;  $P_M$  - количество (масса) комкуемого материала;  $\gamma$  - кажущаяся плотность крупных кусочков. Объем любой комкующей фракции:

$$V_i = \frac{P_i}{\gamma}, \quad (2.49)$$

Если принять форму кусочков за шарообразную, то поверхность и объем каждого составят, соответственно:

$$S_i = \pi d_i^2; \quad v_i = \frac{\pi d_i^3}{6}, \quad (2.50)$$

Суммарная поверхность каждой фракции

$$S_i = \frac{V_i}{v_i} S_i = \frac{6}{\gamma} \cdot \frac{P_i}{d_i}, \quad (2.51)$$

Общая поверхность комкующих фракций

$$S_0 = \frac{6}{\gamma} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i}{d_i}, \quad (2.52)$$

Объем комкуемого материала

$$V_M = \frac{P_M}{\gamma_{нас}}, \quad (2.53)$$

где  $\gamma_{нас}$  - плотность комкуемого материала в накатанном состоянии.

Принимая, что комкуемый материал распределяется по поверхности крупных кусочков разных фракций слоем одинаковой толщины, получим

$$\delta = \frac{V_M}{S_0} = \frac{\gamma}{6\gamma_{нас}} \cdot \frac{P_M}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i}{d_i}}, \quad (2.54)$$

Если обозначить

$$\frac{P_M}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i}{d_i}} = a, \quad (2.55)$$

то

$$\delta = \frac{\gamma}{6\gamma_{нас}} a, \quad (2.56)$$

Диаметр комочков после грануляции получается следующим:



$$d'_i = d_i + 2\delta = d_i + \frac{\gamma}{\gamma_{нас}} \cdot \frac{a}{3}, \quad (2.57)$$

Например, для случая, когда комкующая фракция представлена кусочками одного диаметра (4 мм) с кажущейся плотностью 3,5 г/см<sup>3</sup> и плотностью накатанной мелочи 3,5 г/см<sup>3</sup>, диаметр комочков после грануляции составит 4,9 мм при 60 % комкующей фракции и 6 мм при 40 % комкующей фракции.

Для газодинамической характеристики окомкованной шихты представляет значительный интерес определение эквивалентного диаметра комочков слоя, который может быть вычислен по следующей формуле:

$$d_{э\kappa\text{в}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_{i_0}}{d'_i}}, \quad (2.58)$$

Масса каждой фракции окомкованной шихты ( $P_{i_0}$ ) складывается из массы соответствующей комкующей фракции ( $P_i$ ) и массы накатанного материала ( $P_{им}$ ), пропорционального величине поверхности кусочков этой фракции:

$$P_{i_м} = P_м \frac{S_i}{S_0} = \frac{P_i}{d_i} \cdot \frac{P_м}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i}{d_i}} = \frac{P_i}{d_i} a, \quad (2.59)$$

т.е.

$$P_{i_0} = P_i + \frac{P_i}{d_i} a = P_i \left( 1 + \frac{a}{d_i} \right), \quad (2.60)$$

Окончательно величина эквивалентного диаметра комочков шихты определится из следующей формулы

$$d_{э\kappa\text{в}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i \left( 1 + \frac{a}{d_i} \right)}{\left( d_i + \frac{\gamma}{\gamma_{нас}} \cdot \frac{a}{3} \right)}}. \quad (2.61)$$

Например, эквивалентный диаметр окомкованной шихты Серовской аглофабрики, определенный по формуле, составил 3,58 мм. Таким образом, из выражения следует, что с увеличением в шихте количества мелких фракций (комкуемого материала) должен возрастать диаметр комков слоя

шихты, что должно улучшать ее газопроницаемость.

Однако приведенные выше формулы и положения оказываются справедливыми только для хорошо комкующегося материала и при достаточно высоком содержании в шихте комкующих фракций. На практике часто из-за недостаточного количества в исходной шихте крупных зерен (зародышевых центров) окомкование идет неустойчиво, собственно процесс грануляции - накатывания мелочи на крупные зерна - нарушается, в окомкователе происходит простое перемешивание материала.

В соответствии с изложенным выше механизмом гранулирования комкующаяся способность агломерационной шихты может быть оценена при помощи коэффициента, представляющего отношение поверхности комкующих фракций к объему мелких (комкуемых) фракций:

$$\frac{6 \sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i}{d_i}}{\frac{P_m}{\gamma_{нас}}}, \quad (2.62)$$

Чем больше это отношение, тем, очевидно, быстрее мелочь будет накатана на крупные зерна. В связи с этим предлагаемый показатель целесообразно назвать коэффициентом скорости грануляции  $K_{с.г.}$ . Так как для большинства магнетитовых материалов  $\gamma$  примерно равно  $\gamma_{нас}$ , то

$$K_{с.г.} = 6 \frac{\frac{P_1(\%)}{d_1} + \frac{P_2(\%)}{d_2} + \dots + \frac{P_n(\%)}{d_n}}{P_m}, \quad (2.63)$$

Для шихт ряда аглофабрик величина  $K_{с.г.}$  составляет:

Аглофабрика:

Серовская.....	3,10
Лебеднская.....	2,67
Череповецкая.....	1,33
Высокогорская.....	1,61
Магнитогорская.....	3,27

Использование этого показателя дает возможность объяснить необычные на первый взгляд результаты опытов по окомкованию, когда череповецкая шихта с 20 % возврата крупностью 1-3 мм после окомкования обладала более высокой газопроницаемостью, чем эта же шихта, с таким же

количеством возврата, но крупностью 5-12 мм. При замене крупного возврата мелким значительно увеличилось число центров окомкования, существенно выросла суммарная поверхность комкующих фракций. В рассматриваемых опытах, когда 20 % возврата крупностью 5-12 мм было заменено на такое же количество возврата крупностью 1-3 мм,  $K_{с.з.}$  увеличился в 40 раз (с 0,18 до 0,75). Именно этим следует объяснить положительное влияние дробления возврата на газопроницаемость шихты.

Эксперименты показывают, что частички крупностью 0,4-1 мм не участвуют в окомковании и образуют промежуточную фракцию, заполняющую пустоты между комочками, в результате чего такая гранулированная шихта обладает сравнительно невысокой газопроницаемостью. Это явление наблюдается при окомковании всех магнетитовых кристаллических концентратов: качканарского, лебединского шлихов и др.

У серовской шихты селективное окомкование проявляется в значительно меньшей степени, что следует объяснить повышенным содержанием в ней мельчайших коллоидных частичек, благодаря чему в окомкование вовлекается и класс 0,4-1 мм.

Изложенное выше свидетельствует о том, что  $K_{с.з.}$  недостаточно точно отражает комкующие свойства различных материалов, так как в этот коэффициент не входят параметры, характеризующие природу материала, способность его взаимодействовать с водой. Комкуемость материала, зависящую от величины сил сцепления в увлажненных комочках, наиболее удобно характеризовать содержанием класса -0,03 мм. В связи с тем, что в магнетитовых кристаллических концентратах содержание мельчайших коллоидных частичек меньше оптимальной величины, между способностью данного материала комковаться и содержанием фракции -0,03 мм должна быть прямая зависимость. Таким образом, **другим дополнительным показателем, определяющим комкуемость агломерационных шихт, может быть содержание в комкуемой фракции класса -0,03 мм.**

В результате накопления экспериментального материала при последующих исследованиях, вероятно, представится возможность объединить оба показателя (коэффициент скорости грануляции и содержание класса -0,03 мм во фракции -1 мм) и комкующие свойства агломерационных

шихт характеризовать единым показателем - коэффициентом грануляции ( $K_{с.г.}$ ).

Коэффициент грануляции, рассчитанный по гранулометрическому составу неокомкованной агломерационной шихты, характеризует потенциальную возможность комковаться. Дальнейшая задача заключается в том, чтобы реализовать эту возможность, т.е. создать такой режим работы грануляторов, при котором будут получены оптимальные динамические нагрузки и необходимое время окомкования.

## 2.5 Механизмы упрочнения сырых окатышей

Теория прочности сырых окатышей базируется на закономерностях поверхностного взаимодействия между твердыми, жидкими и газообразными фазами. Экспериментально установлено, что сила сцепления пропорциональна первой степени линейных размеров частиц; разъединяющей силе веса инерции, удару - их массам, т.е. линейным размерам в третьей степени. Поэтому сцепление за счет молекулярных сил является достаточно эффективным только для частиц весьма малых размеров. При заполнении жидкостью объемов между твердыми частичками молекулярное силовое поле концентрируется на границе фаз, вследствие чего уменьшается радиус действия молекулярных сил. Для обеспечения сцепления зерен жидкость должна обладать свойствами, которые компенсировали бы уменьшение толщины поверхностного поля и увеличивали бы эффект взаимодействия между частичками. Такой жидкостью является вода, которая имеет полярные молекулы.

Для условий окомкования тонкоизмельченных концентратов наиболее важна адсорбционная и капиллярно связанная вода, которая непосредственно влияет на прочность сырых окатышей. Молекулярные силы твердого тела образуют высокое давление на пленку адсорбированной воды вследствие чего ее свойства отличаются от свойств обычной воды: плотность - 1,20-2,42 г/см<sup>3</sup>; модуль сдвига пленки толщиной 0,09 мкм равен 196 кг/см<sup>2</sup>; диэлектрическая постоянная в 40 раз меньше. Эта вода не растворяет электролиты и поэтому обладает низкой электропроводностью, температура кипения ее выше, а температура замерзания ниже, теплоемкость изменяется в интервале 2,1-3,58 кДж/(кг·град.).

При повышении температуры воды вязкость и поверхностное натяжение на границе с воздухом уменьшается. Поэтому прочность окатышей в интервале температур 24-80 °С уменьшается в соответствии с закономерностью

$$P_t = 1,7 - 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot t, \quad (2.64)$$

где  $P_t$  - прочность окатышей, кг/окатыш;  
 $t$  - температура сырых окатышей, °С.

Возникновение капиллярных сил сцепления во влажном сыпучем материале связано с образованием в точках контакта отдельных зерен и прослоек воды кольцевой формы с поверхностью двойной кривизны.

В соответствии с капиллярной теорией прочности поры в окатышах рассматриваются как система капилляров, концы которых выходят на поверхность окатыша.

Для расчета капиллярных сил используют формулу М. Тигершольда и П. Ильмони:

$$Z = 0,075S \cdot \gamma_s \frac{1 - \Pi}{\Pi}, \quad (2.65)$$

где  $Z$  - величина капиллярных сил, г/см;  
 $S$  - удельная поверхность концентрата, см<sup>2</sup>/г;  
 $\gamma_s$  - истинная плотность концентрата, г/см<sup>3</sup>;  
 $\Pi$  - абсолютная пористость окатыша, доли ед.

Экспериментально установлена прямая зависимость между величиной удельной поверхности шихты в окатыше и его сопротивлением сжатию, а также величиной капиллярной силы и сопротивлением окатыша сжатию.

По формулам, предложенным немецким ученым Х. Румпфом, можно определить прочность окатышей, обусловленную водяными манжетами и капиллярным давлением:

$$P_{в.м.} = 2,5 \cdot \sigma \cdot K \cdot \frac{1 - \Pi}{\pi d}, \quad (2.66)$$

$$P_{к.д.} = 8 \frac{\sigma}{d} \cdot \frac{1 - \Pi}{\Pi}, \quad (2.67)$$

где  $K$  - среднее число контактов, или координационное число упаковки зерен, которое изменяется в интервале 4-12;

$\Pi$  - пористость окатышей, доли ед.;

$d$  - диаметр частиц окатышей, см;

$\sigma$  - поверхностное натяжение жидкости, г/см.

Объединив эти формулы отношением и принимая во внимание экспериментальные данные по определению произведения  $K \cdot P$  - 3,1, получаем  $P_{в.м.} \approx 0,35 P_{к.д.}$ . Это показывает, что прочность окатышей в большей степени обусловливается капиллярным давлением.

При увеличении удельной поверхности прочность сырых и сухих окатышей повышается. Принимая, что пористость сырых окатышей при этом изменяется мало, можно считать, что прочность сырых окатышей в основном определяется количеством контактов зерен и размерами пор. С повышением поверхности при постоянной пористости размер пор уменьшается. При повышении пористости прочность сырых окатышей уменьшается.

При плотности адсорбированной воды 1,2-2,42 г/см<sup>3</sup>, толщина пленки воды находится в пределах 0,05-0,2 мкм, поэтому не остается места для капиллярной влаги. Поэтому величина максимальной молекулярной влагоемкости (ММВ), равная 7-12 %, включает молекулярную гидратную (МГ) и наименьшую капиллярную влагоемкости (НКВ). Величина влажности (МГ) составляет 0,5-2,6 %. Объемное содержание МГ и НКВ равно пористости сырых окатышей и представляет собой нижнюю границу оптимальной влажности шихты, что обеспечивает при окомковании максимальную прочность сырых окатышей по сопротивлению сжатию и минимальную - на удар. При этом структура окатыша является упругой и хрупкой, так как зерна находятся в контакте один с одним, а количество воды в окатышах не обеспечивает возможности их движения и скольжения друг относительно друга. Верхняя граница оптимальной влажности окатышей должна обеспечивать достаточную их прочность, как на сжатие, так и на удар, т.е. они должны быть упруго-пластичными. Пластичность окатышам обеспечивает капиллярная вода. Влажность, при которой все капилляры пористого тела заполнены водой, называются максимальной капиллярной влагоемкостью (МКВ). Это содержание влаги соответствует полному заполнению пор водой при пористости 32 %. Поэтому логично допустить, что прочность сырых окатышей на сжатие и на удар соответственно, обратно и прямо пропорциональна степени заполнения пор водой.

В границах изменения содержания в шихте фракций -50 мкм ( $f$ ) 20-90 % и

ее удельной поверхности ( $s$ ) 125-300 м<sup>2</sup>/кг, оптимальная влажность ( $W_{omm}$ ) и допустимые ее колебания ( $\Delta W_{omm}$ ) по условиям получения достаточно прочных и пластичных окатышей описываются уравнениями, %:

$$W_{omm} = 6,055 - 0,072 \cdot f + 0,055 \cdot S, \quad \text{при } R = 0,846; \quad (2.68)$$

$$\Delta W_{omm} = 0,33 - 0,01 \cdot f + 0,004 \cdot S + 0,092 \cdot W_{omm}, \quad \text{при } R = 0,9, \quad (2.69)$$

На прочность и размер окатышей влияет продолжительность процесса окомкования. Окатыши размером 10-15 мм образуются за 2-3 минуты, еще за 1-1,5 мин. они достигают пористости 30-35 %. Уменьшение пористости до 27-29 % происходит за 10-15 мин окомкования, а дальнейшее уплотнение происходит медленно.

Абсолютное значение прочности сырых окатышей на сжатие при уменьшении их размера снижается, а на удар - увеличивается. Поэтому для определения прочности на сжатие необходимо брать окатыши, соответствующие по размеру нижней границы заданной крупности, а на удар - окатыши, размер которых равен верхней границе крупности.

## 2.6 Динамические усилия при окомковании

Главной задачей изучения процесса окомкования является установление минимально необходимого времени обработки шихты в грануляторе, при котором получается хорошо окомкованный материал. Это время зависит как от свойств комкуемого материала, так и от технологических факторов и рабочих параметров окомкователей: диаметра, длины, угла наклона, скорости вращения, степени заполнения и др. В связи с этим для разработки наиболее совершенной технологии окомкования требуется найти оптимальные параметры работы гранулятора.

Многофракционная крупная аглошихта включает по отношению к процессу окомкования из двух частей: комкующая и комкуемая. На зерна окомкованной части шихты размером менее 0,2-0,4 мм. Зерна размером 0,2-2 мм принимают ограниченное участие в окомковании шихты, так как они велики, чтобы налипать, но и малы, чтобы быть зародышевыми центрами.

Количество крупных зерен в шихте влияет не столько на конечный результат окомкования, сколько на скорость грануляции. Чем больше зародышей в шихте, тем выше скорость окомкования. Способность шихты

окомковываться характеризуется коэффициентом грануляции – отношением суммарной поверхности окомкованных фракций к объему комкующих:

$$K_{с.г.} = \frac{S_{ок}}{V_{ком}}, \quad (2.70)$$

По физическому смыслу это отношение является величиной обратно пропорциональной средней толщине накатанного на зародыши слоя мелких частиц. Чем больше  $K_{с.г.}$  (т.е. чем меньше толщина слоя, которая накатана на зародыши), тем с большей скоростью будет протекать грануляция аглошихты.

После преобразования получим:

$$K_{с.г.} = \frac{\sigma \rho_{нас.}}{\rho_{к.п.} \cdot M_{ок.}} \cdot \sum \frac{M_i}{d_i}, \quad (2.71)$$

где  $M_i$ ,  $\rho_{к.п.}$ ,  $d_i$  – соответственно масса, кажущаяся плотность, средний диаметр частиц;

$M_{ок.}$  – масса окомкованной шихты;

$\rho_{нас.}$  – плотность накатанного слоя шихты.

В отличие от грануляции шихты, где роль зародышей выполняют крупные куски возврата или руды, при производстве окатышей зародыши образуются в процессе окомкования.

Вследствие многократных ударов о неподвижный слой шихты и гарнисаж, один об другой окатыши уплотняются. При этом мелкие частички располагаются между крупными и избыточная влага выдавливается на поверхность окатышей, вследствие чего происходит налипание мелких частиц. По мере сближения зерен толщина пленки воды уменьшается и прочность сцепления увеличивается. При определенном режиме работы окомкователя существует минимальная пленка, соответствующая величине динамических усилий. При достижении этой границы окатыш прекращает расти, а его прочность достигает максимального значения.

Величина динамических усилий в тарельчатых грануляторах больше, чем в барабанных, так как при меньшей длине пути окомкования сила ударов окатышей в них больше. Это позволяет в барабанных окомкователях перерабатывать шихту с большей начальной влажностью, при которой процесс окомкования в чашевых окомкователях невозможен.



При режиме переката, который наиболее благоприятен для окомкования, толщина слоя материала в барабанном окомкователе уменьшается по мере его приближения к разгрузочному концу. Угол наклона поверхности материала к горизонтали  $\alpha$  включает угол наклона барабана  $\varepsilon$  и угол между поверхностью материала и образующей барабана  $\varphi$ . Движение материала от загрузочного торца до разгрузочного происходит вследствие его движения как единого целого по наклонной площади и вследствие вращения вокруг оси – «почки». Величина шага материала без учета его вращения около этой оси за один оборот барабана равна  $2\pi R \cdot \operatorname{tg} \alpha$ .

При вращении материала по восходящей ветви частички шихты двигаются в площади, перпендикулярной образующей барабана и в нисходящей ветви – в вертикальной площади. Поэтому средний шаг частичек до выхода за один оборот материала равен

$$S = R \sin \frac{\lambda}{2} \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (2.72)$$

где  $R$  - радиус барабана, м;

$\lambda$  - центральный угол, соответствующий сегменту, занятому материалом, градус;

$\alpha$  - угол наклона поверхности материала к горизонтали, градус.

Условное передаточное число пары «барабан – материал» можно выразить через степень заполнения

$$i = \frac{l}{\sqrt{\rho}}, \quad (2.73)$$

Суммарный шаг материала за один оборот барабана

$$S = 2\pi R \cdot \operatorname{tg} \alpha + \frac{l}{\sqrt{\rho}} \cdot \sin \frac{\lambda}{2} \cdot \operatorname{tg} \alpha = 2\pi R \cdot \operatorname{tg} \alpha \left( 1 + \frac{\sin \frac{\lambda}{2}}{2\pi \sqrt{\rho}} \right), \quad (2.74)$$

Обозначим выражение в скобках через  $N$ . Тогда время пребывания материала ( $\tau_{\text{пр.}}$ ) длиной  $l$  и частотой вращения  $N$  будет:

$$\tau_{\text{пр.}} = \frac{l}{w \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot N}, \quad (2.75)$$

где  $w$  – угловая скорость внутренней поверхности барабана, м/мин.

Длина пути частичек в барабане (путь окомкования)

$$L = \frac{l}{\operatorname{tg} \alpha \cdot N}, \quad (2.76)$$

Время пребывания, рассчитанное по приведенной формуле, больше времени пребывания определенного замером объема материала в барабане и его объемной производительностью, вследствие вспушивания шихты при окомковании (приблизительно на 10 %).

Поэтому:

$$\frac{l}{w \cdot N \cdot \operatorname{tg} \alpha} = 1,1 \frac{V}{v}, \quad (2.77)$$

где  $V$  – объем материала в барабане,  $\text{м}^3$ ;

$v$  – объемная производительность барабана,  $\text{м}^3/\text{мин}$ .

Так как функция  $M = N \cdot \rho$  близка к прямой линии, то можно записать:

$$\rho = \frac{0,211}{w \cdot R^2 \cdot \operatorname{tg} \alpha}, \quad (2.78)$$

Увеличение степени заполнения барабана до 0,15 за счет уменьшения диаметра барабана при постоянной производительности или вследствие повышения производительности при неизменном диаметре способствует быстрому увеличению пути окомкования и увеличению прочности окатышей.

Однако равномерность гранулометрического состава при этом ухудшается. При увеличении степени заполнения более 0,15 длина пути окомкования увеличивается незначительно. Оптимальная степень заполнения барабана окомкователя составляет 0,03-0,05 и максимально допустима при производстве окатышей 0,1-0,15, т.е. существует определенная допустимая нагрузка на поверхность окомкования, которая равна 0,02-0,06  $\text{м}^3/\text{м}^2$ , а граничная – 0,1  $\text{м}^3/\text{м}^2$ .

В чашевом грануляторе на частичку, находящуюся возле борта действуют те же силы, что и во вращающемся барабане. До момента отрыва частички от борта чаши все силы уравниваются. Частичка отрывается от борта и катится по поверхности дна чаши в тот момент, когда реакция борта равна нулю, т.е. проекция силы массы частички уравнивается суммой центробежной силы и проекции силы трения на направление радиуса чаши:

$$G_2 = F_{ц} + F_{тр.} \cdot \cos \beta, \quad (2.79)$$

где  $F_{ц}$  - центробежная сила, Н;

$F_{тр.}$  - проекция силы трения, Н;

$\beta$  - угол отрыва частички от борта, градус.

Траекторию окатышей в чашевом окомкователе можно представить как неправильную спираль, в которой витки удаляются от дна и длина витков постепенно уменьшается. Вершина этой спирали, которая сужается, находится около борта в четвертом или в первом квадранте при вращении чаши соответственно по часовой стрелке или против.

Материал, который вращается в чаше, ограничивается поверхностями борта и дна, по форме он подобен цилиндрической подкове, сечение которой вогнуто в сторону дна в соответствии с изменением коэффициента трения материала от шихты до готовых окатышей. В нисходящей ветви траектории материал прижимается к борту и дну чаши и поэтому движется по кругу с такой же угловой скоростью, как и окомкователь.

Время пребывания материала на обеих ветвях должно быть равным на основании неразрывности потока

$$mg \cdot \sin \varepsilon \cdot \cos \beta = m \cdot \frac{w}{R} + mg \cdot \cos \varepsilon \cdot \sin \beta, \quad (2.80)$$

или после преобразований

$$\frac{R \cdot n^2}{900} = (\sin \varepsilon - f \cdot \cos \beta) \cdot \cos \beta, \quad (2.81)$$

где  $m$  - масса окатыша, кг;

$g$  - ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;

$\varepsilon, \beta$  - углы наклона чаши и отрыва окатыша от борта чаши, град.;

$w$  - угловая скорость, м/с;

$R$  - радиус чаши, м;

$n$  - частота вращения чаши, об/мин;

$f$  - коэффициент трения материала о поверхность гарнисажа дна чаши.

Чем крупнее окатыши, тем больше угол их отрыва от борта чаши, тем меньше они поднимаются вверх, а нисходящая ветвь траектории приближается к борту и месту разгрузки.

Разное положение на дне чаши нисходящих потоков гранул с разной крупностью, вызывает определенное положение их по высоте слоя. Первыми

к борту и на дно поступают самые мелкие частицы окомкованной шихты, на них укладываются покрупнее и наверху размещаются гранулы максимального размера. В дальнейшем цикл повторяется на предельной высоте, соответствующей критическому значению угла отрыва окатыша от борта, скатываются наиболее крупные, потом выше средних и последними наиболее мелкие гранулы. Траектория пути окатыша по мере увеличения его размера представляет неправильную спираль, в которой каждый последующий виток происходит в площади, удаляющейся от дна окомкователя, а нисходящая ветвь витка приближается к борту.

Очевидно, что угол наклона чаши не может быть значительно меньше угла естественного откоса материала, так как при этом происходит интенсивное налипание шихты на дно окомкователя. Если угол наклона чаши больше угла естественного откоса материала, то гарнисаж плохо удерживается на дне и необходима его футеровка. Поэтому угол наклона чаши равен углу естественного откоса материала.

В зависимости от угла наклона чаши  $\varepsilon$  объем материала в ней равен:

$$V = R^3 \left( \sin \frac{\lambda}{2} - \frac{\sin^3 \frac{\lambda}{2}}{3} - \frac{\lambda}{2} \cdot \cos \frac{\lambda}{2} \right) \cdot \operatorname{tg}(\varepsilon - \alpha), \quad (2.82)$$

или

$$V = \frac{h}{3b} \left[ a \left( 3R^2 - a^2 - 3R^2(R-b) \cdot \frac{\lambda}{2} \right) \right], \quad (2.83)$$

где  $R$  – радиус чаши, м;

$\lambda$  – центральный угол сегмента, занятого материалом, градус;

$\varepsilon$  – угол наклона дна к горизонту, градус;

$\alpha$  – угол естественного откоса материала, градус;

$h$  – высота борта, м;

$b$  – высота сегмента, м;

$a$  – половина хорды этого же сегмента, м.

Зависимость объема материала в чашевом окомкователе при заданном угле наклона от высоты борта прямо пропорциональна, однако высота борта не может превышать максимального значения, при котором площадь сегмента, занятого материалом, будет больше половины площади дна, так как вовремя вращения в нисходящей ветви траектории будет ухудшаться

классификация материала по крупности.

Очевидно, эффективность работы чашевого окомкователя будет тем больше, чем лучше используется его поверхность окомкования, т.е. когда неокомкованные мелкие фракции шихты отрываются от борта в его наивысшей точке. Так как рабочей фазой процесса окомкования является период скатывания материала по поверхности дна вниз. Чем больше число раз за единицу времени он проходит через эту фазу, тем быстрее происходит рост окатышей.

Таким образом, производительность окомкователя прямо пропорциональна скорости его вращения. Граничные значения угловой скорости окомкователя для всех видов шихт находится в интервале 2-3 м/с.

В среднем зависимость угловой скорости чашевых и барабанных окомкователей от их диаметра описывается уравнением

$$w = -0,889 + 0,744 \cdot 10^3 D - 0,56 \cdot 10^{-6} D^2, \quad (2.84)$$

где  $w$  – угловая скорость, м/с;

$D$  – диаметр окомкователя, м.

## РАЗДЕЛ 3

### ГАЗОДИНАМИКА АГЛОМЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

#### 3.1 Особенности газодинамики агломерируемого слоя

Агломерационный процесс осуществляется просасыванием воздуха через слой шихты, в котором происходит горение твердого топлива. Скорость горения топлива определяет вертикальную скорость спекания, а, следовательно, и производительность аглоустановки. Скорость горения твердого топлива зависит от количества кислорода, поступающего в зону горения. Чем больше воздуха засасывается в слой, тем выше скорость горения и вертикальная скорость спекания. Поэтому одной из главных задач агломератчиков-технологов является создание условий, обеспечивающих поступление в спекаемый слой большого количества воздуха за счет увеличения скорости движения газа в слое.

Для обеспечения необходимой скорости движения газа в агломерируемом слое требуется создать определенную разность давлений газа (воздуха) на входе в слой и на выходе из него ( $\Delta P = P_{\text{вх}} - P_{\text{вых}}$ ). Величина разности давлений будет определяться как количеством просасываемого газа, так и тем газодинамическим сопротивлением, которое оказывает слой проходящему газовому потоку.

Газодинамика агломерируемого слоя характеризуется тем, что, во-первых, с самого начала агломерации в слое спекаемого материала образуется несколько зон, различающихся по структуре и обладающих в следствие этого разными газодинамическим сопротивлением. Агломерируемый слой является типично неоднородным. Во-вторых, в результате протекания различных химических реакций и физических процессов изменяется количество, состав и температура газа при переходе его из одной зоны в другую.

Специалистов металлургов интересует в первую очередь энергетический характер взаимодействия движущегося газа со слоем шихты. Требуется найти численную зависимость между количеством газа, проходящего через слой и необходимыми затратами энергии, выраженную через разность давления газа.

Агломератчик-технолог имеет возможность управлять скоростью

перемещения зоны горения по слою, изменяя крупность топливных частиц, применяя топливо с различной реакционной способностью, обогащая кислородом воздух, поступающий в слой.

Последующее изложение материала в этом разделе посвящено поставленной задаче.

### 3.2 Выбор показателей для оценки газодинамических свойств слоя аглошихты и окатышей

Физический смысл газопроницаемости – это объем газа ( $\text{м}^3$ ), который просасывается в единицу времени (с), через площадь ( $\text{м}^2$ ) и выражается как  $\text{м}^3/\text{м}^2\text{с}$ . То есть это скорость фильтрации газа ( $\text{м}/\text{с}$ ). Количество газа (воздуха) просасываемого через слой шихты, можно увеличить за счет повышения вакуума под колосниковой решеткой и увеличения эквивалентного диаметра каналов путем предварительного окомкования агломерационной шихты, а также повышением давления воздуха над слоем.

Зависимость количества воздуха, просасываемого через слой, от разрежения под колосниковой решеткой описывается уравнением Л.К.Рамзина:

$$W = \sqrt[n]{\frac{\Delta p}{A \cdot h}} \text{ или } \Delta p = A \cdot h \cdot W^n, \quad (3.1)$$

где  $W$  – количество воздуха ( $\text{м}^3/\text{м}^2\text{с}$ );

$\Delta p$  – разрежение, мм. вд. ст.;

$h$  – высота слоя шихты, мм;

$A$  и  $n$  – коэффициенты, величина которых зависит от размера и формы частиц шихты.

Фракция, мм	3-5	1-3	0,5-1	0,3-0,5	0,1-0,3
Коэффициент $A$	0,30	0,66	1,43	3,40	6,50
Коэффициент $n$	1,77	1,51	1,39	1,3	1,16

Из этих данных видно, что величина коэффициента  $A$  обратнопропорциональна размеру частиц  $A = k/d$  ( $k = 1,2-1,3$ ;  $d$  – размер частиц)

Значение коэффициента  $n$  растет с увеличением размеров зерна шихты, оставаясь всегда меньше 2.

Приведенная зависимость не дает возможности выявить влияние

каждой из зон в спекаемом слое на общую газопроницаемость слоя.

Для условий протекания газа по каналам т.е. в системе параллельных цилиндров для расчета газодинамического сопротивления или потери напора используется уравнение:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{h}{d} \cdot \frac{\rho \cdot \omega^2}{2 \cdot \varepsilon^2}, \quad (3.2)$$

где  $\lambda$  – коэффициент гидравлического сопротивления;

$d$  – диаметр канала;

$h$  – высота слоя.

Для слоя сыпучего материала определяющий размер – диаметр канала –  $d_{\text{экв}}$  – выражают через средний размер зерна:

$$d_{\text{экв}} = \Psi \cdot d_z \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}, \quad (3.3)$$

где  $\Psi$  – коэффициент формы зерен (для сферы  $\Psi = 2/3$ );

$\varepsilon$  – порозность слоя;

$d_z$  – средний размер зерна.

При этом  $d_z$  приводится к среднему значению:

$$d_z = \frac{100}{\sum \frac{m_i}{d_i}}, \quad (3.4)$$

где  $m_i$  и  $d_i$  – соответственно содержание (%) и размер зерен данной фракции сыпучего материала

С учетом выражения (3.3) для расчета газодинамического сопротивления получается уравнение:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{h}{d_{\text{экв}}} \cdot \frac{\rho \cdot \omega^2}{2} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}, \quad (3.5)$$

Наибольшую сложность для практического использования этого уравнения представляет определение коэффициента гидравлического сопротивления ( $\lambda$ ), который зависит от многих факторов – свойств слоя, газа и его режима движения. Наиболее полно эта связь выражается зависимостью  $\lambda$  от числа Рейнольдса.

$$\lambda = f(\text{Re}); \quad \text{Re} = \frac{\omega \cdot d_{\text{экв}}}{\nu}, \quad (3.6)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость газа,  $\text{м}^2/\text{с}$ .



Типичный характер зависимости  $\lambda = f(Re)$  при движении газа в пористом слое приведен на рисунке 3.1. Как видно, в широком диапазоне чисел  $Re$  можно выделить три зоны.

В первой, при малых числах Рейнольдса  $Re = 10-150$ , соответствующих ламинарному режиму движения газа:

$$\lambda = \frac{A}{Re}, \quad (3.7)$$

где  $A$  – эмпирический коэффициент.

При больших значениях  $Re = 800-1000$  -  $\lambda$  не зависит от  $Re$  и остаётся постоянным, т.к. движение газа переходит в турбулентный режим.

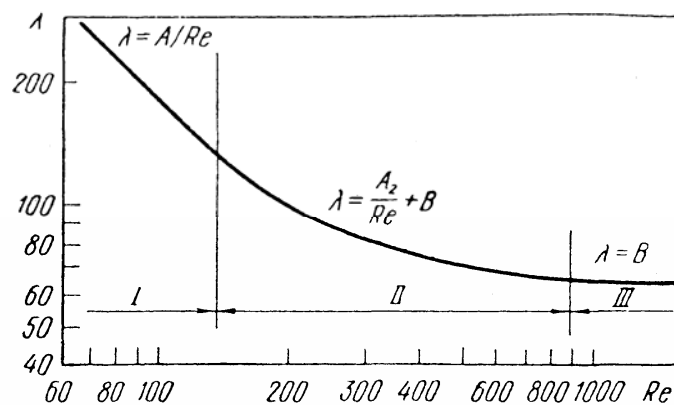


Рис. 3.1 - Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса для пористого слоя

Наиболее сложная зависимость  $\lambda = f(Re)$  для переходного режима (II) ( $Re = 150-800$ ), что соответствует режиму движения газа в агломерационном процессе и в слое обжигаемых окатышей.

Для переходного режима используется следующее выражение:

$$\lambda = \frac{A_2}{Re} + B \quad (3.8)$$

где  $A_2$  и  $B$  – эмпирические коэффициенты.

Это выражение более точно описывает криволинейную зависимость.

Для газодинамической характеристики пористого слоя принимается уравнение:

$$\Delta p = a \cdot \omega + b \cdot \omega^2, \quad (3.9)$$

которое было выведено проф. В.И. Коротичем и В.П. Пузановым на основе уравнения Дарси-Вейсбаха. Коэффициент гидравлического

сопротивления равен:

$$\lambda = \frac{A_2}{\text{Re}} + B = \frac{A_2 \cdot v \cdot (1 - \varepsilon)}{\omega \cdot d_{\text{экв}} \cdot \Psi} + B, \quad (3.10)$$

и после подстановки в (3.5) получаем:

$$\Delta p = \frac{A_2 \cdot (1 - \varepsilon)^2}{d_{\text{экв}}^2 \cdot 2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \Psi^2} \cdot h \cdot \rho \cdot v \cdot \omega + \frac{B \cdot (1 - \varepsilon)}{d_{\text{экв}} \cdot 2 \cdot \varepsilon^3 \cdot \Psi} \cdot \rho \cdot \rho \cdot \omega^2, \quad (3.11)$$

Важнейшим преимуществом этого выражения является четкое разграничение влияния параметров, зависящих от режима движения газа и структуры слоя шихты, на потерю напора при движении газа через пористый слой.

Свойства газа определяются его химическим составом и температурой и влияют на газодинамику слоя через плотность и вязкость.

Свойства пористого слоя влияют через порозность слоя, эквивалентный диаметр зерен, их коэффициент формы и постоянные  $A_2$  и  $B$ .

Учитывая необходимость экспериментального определения большого количества указанных выше факторов (коэффициентов) для слоя, В.И. Коротич и В.П. Пузанов представили их в виде обобщающих эмпирических коэффициентов:

$$K_1 = \frac{A_2 \cdot (1 - \varepsilon)^2}{d_{\text{экв}}^2 \cdot 2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \Psi^2}; K_2 = \frac{B(1 - \varepsilon)}{d_{\text{экв}} \cdot 2 \cdot \varepsilon^3 \cdot \Psi}, \quad (3.12)$$

После подстановки в уравнение (3.11) получили выражение:

$$\Delta p = h \cdot \rho \cdot \omega \cdot (K_1 \cdot v + K_2 \cdot \omega), \quad (3.13)$$

Численное значение коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  для конкретного слоя можно определить при условии, если известны, полученные экспериментальным путем, две скорости фильтрации газового потока и соответствующие им потери напора.

Аналитически  $K_1$  и  $K_2$  находятся после решения системы двух уравнений:

$$K_1 = \frac{\Delta p_1 \cdot \omega^2 - \Delta p_2 \cdot \omega_1^2}{h \cdot \rho \cdot v \cdot \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot (\omega_2 - \omega_1)}, \quad (3.14)$$

$$K_2 = \frac{\Delta p_1 \cdot \omega_2 - \Delta p_2 \cdot \omega_1}{h \cdot \rho \cdot v \cdot \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot (\omega_1 - \omega_2)}, \quad (3.15)$$

Наиболее простым типом пористого слоя является **однородный**, физическая структура которого в пространстве и во времени остается

неизменной. Однородный слой во всем объеме характеризуется постоянными коэффициентами газодинамического сопротивления  $k_1$  и  $k_2$ .

Для определения потерь напора при прохождении нагретого газа через изотермический слой пористых материалов необходимо параметры газового потока: объем (скорость), плотность и вязкость подставить в уравнение (3.11).

Для условий агломерации и обжига окатышей при температуре  $T$ :

$$\Delta p = h \cdot \rho_0 \cdot \omega_0 \cdot (K_1 \cdot v_T + K_2 \cdot \omega_T), \quad (3.16)$$

где  $\rho_T = \rho_0 \cdot \frac{T}{T_0}$ ;  $\omega_T = \omega_0 \cdot \frac{T}{T_0}$ , где  $T_0$  – нормальная температура, выражение приобретает вид:

$$\Delta p = h \cdot \rho_0 \cdot \omega_0 \cdot v_T \cdot K_1 + h \cdot \rho_0 \cdot \omega_0^2 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right), \quad (3.17)$$

Для условий агломерации в неизотермическом слое характерно неравномерное распределение температуры в слое по направлению движения газового потока.

Расчет газодинамического сопротивления такого слоя может быть выполнен по двум вариантам:

а). с помощью уравнения (3.17), в котором используется усредненная температура  $T_{cp}$ ;

б). решением дифференциального уравнения:

$$d\Delta p = \rho_0 \cdot \omega_0 \cdot v_T \cdot K_1 \cdot dh + \rho_0 \cdot \omega_0^2 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right) \cdot dh, \quad (3.18)$$

в котором вязкость представлена как функция температуры, температура – как функция высоты слоя (3.2).

На потери напора газа в слое, кроме температуры и состава влияет и давление газа. Этот фактор в уравнении 3.13 учитывается через изменение параметров газа:

$$\rho_p = \rho_0 \cdot \frac{p}{p_0}; \omega_p = \omega_0 \cdot \frac{p_0}{p}; v_p = v_0 \cdot \frac{p_0}{p}, \quad (3.19)$$

После соответствующих подстановок получается:

$$\Delta p = h \cdot \rho_0 \cdot \omega_0 \left[ K_1 \cdot v_0 + K_2 \cdot \omega_0 \cdot \frac{T}{T_0} \right] \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right), \quad (3.20)$$

где  $P_0$  и  $P$  – давление газа соответственно нормальное (101,3 кПа) и фактическое.

В обычных условиях агломерации железорудных материалов среднее давление газа в слое (около 96 кПа) мало отличается от нормального и в инженерных расчетах разницей можно пренебречь. Однако при спекании под давлением или при высоком вакууме влияние давления газа на потери напора нужно учитывать.

### 3.3 Влияние процессов в спекаемом слое на газодинамику

#### 3.3.1 Влияние физико-химических процессов при агломерации на газодинамику слоя

Газодинамика агломерационного слоя характеризуется тем, что: с началом спекания образуются по высоте слоя зоны, отличающиеся структурой и газодинамическим сопротивлением. В результате протекания химических и физических процессов изменяется количество и состав газов при переходе из одной зоны в другую.

В результате химических реакций (окисление, восстановление железа; горение углерода; диссоциация карбонатов) суммарное увеличение объемов газа составляет 5,0 %, что отражается на потери напора в процессе спекания.

Приближенная оценка влияния процессов окисления, восстановления и горения. (Расчет на 100 м<sup>3</sup> поступающего в слой воздуха)

Допустим на окисление FeO идет 3% O<sub>2</sub>, тогда на горение пойдет 18-3=15 м<sup>3</sup> O<sub>2</sub>. (18 – количество кислорода поступающего в слой, где горит "С")

Из 15 м<sup>3</sup> O<sub>2</sub> на горение:

9,5 м<sup>3</sup> на реакцию  $C + O_2 = CO_2$

5,5 м<sup>3</sup> на реакцию  $2C + O_2 = 2CO$ .

Состав продуктов горения: (соотношение содержания CO:CO<sub>2</sub> ≈ 1:2)

N<sub>2</sub> = 79 м<sup>3</sup>; O<sub>2</sub> = 3 м<sup>3</sup>; CO = 11 м<sup>3</sup>; CO<sub>2</sub> = 9,5 м<sup>3</sup>

Общий объем газа:

В отсасываемом газе содержится: CO – 3%.

На реакцию восстановления идет 8 м<sup>3</sup> CO и получается соответственно 8 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>.

Объем отсасываемого газа равен:

$79 \text{ м}^3 \text{ N}_2 + 3 \text{ м}^3 \text{ O}_2 + 3 \text{ м}^3 \text{ CO} + 17,5 \text{ м}^3 \text{ CO}_2 = 102,5 \text{ м}^3$ .

т.е. увеличение его объема составляет 2,5%.

Диссоциация карбонатов вносит дополнительное количество  $\text{CO}_2$ .

При спекании  $A$  кг шихты перейдет в газ  $\text{CO}_2$ :

$$V_{\text{CO}_2} = A \cdot \frac{b}{100} \cdot \frac{c}{100}$$

где  $b$  – содержание флюса в сухой шихте, %;

$c$  – содержание  $\text{CO}_2$  во флюсе.

Обычно в аглошихту дозируют 8-10 % известняка ( $\text{CaCO}_3$ ) в среднем 9 %. Следовательно, при агломерации из 100 кг шихты выделится:

$$100 \cdot 0,09 \cdot 0,44 = 4 \text{ кг } \text{CO}_2$$

где 44% – содержание  $\text{CO}_2$  в известняке

$$\text{или } 4 \cdot 22,4 / 44 = 2 \text{ м}^3 \text{ CO}_2.$$

Удельный расход воздуха на спекание железорудных материалов составляет 700-900  $\text{м}^3$  на 1 тонну спека, в среднем 80  $\text{м}^3$  на 100 кг спека.

Следовательно, увеличение объема газа за счет  $\text{CO}_2$ , выделяемого при диссоциации известняка будет

$$\Delta V_{\text{CO}_2} = \frac{2}{80+2} = 2,5\%$$

Суммарное увеличение объема газа составит:

$$\Delta V_{\text{восст}} + \Delta V_{\text{дисс}} = 2,5 + 2,5 = 5\%$$

а состав отсасываемого газа будет равен:

$$\text{N}_2 = 75,1 \text{ \%}; \text{O}_2 = 2,9 \text{ \%}; \text{CO} = 2,9 \text{ \%}; \text{CO}_2 = 9,1 \text{ \%}.$$

### 3.3.2 Испарение влаги из агломерационной шихты

Относительное увеличение объема газа ( $\alpha''$ ) за счет насыщения водяными парами (для нормальных условий) приведено на рисунке 3.2. Его можно определить с помощью следующего выражения:

$$\alpha'' = 1 + \rho_{\text{с.г.}}^0 \cdot x_{\text{к.нас}} \cdot \frac{22,4}{18}, \quad (3.21)$$

где  $\rho_{\text{с.г.}}^0$  – плотность сухого газа,  $\text{кг/м}^3$ .

$x_{\text{к.нас}}$  – влагосодержание газа на выходе из зоны сушки.

Из рисунка 3.2 видно, что при температуре 55 °С относительное увеличение объема газа составит 18%.

Содержание компонентов во влажном газе ( $\alpha_{\text{вл}}$ ) уменьшается обратнопропорционально увеличению объема газа:

$$\alpha_{i_{вл}} = \frac{1}{\alpha''} \cdot \alpha_{i_{сх}}, \quad (3.22)$$

Где  $\alpha_{i_{вл}}$  – содержание компонентов газа ( $N_{2i}$ ;  $O_{2i}$ ;  $CO_i$ ;  $CO_{2i}$ )/

Содержание пара во влажном газе равно:  $(1 - \frac{1}{\alpha''}) \cdot 100\%$ .

Плотность влажного газа:

$$\rho_{в.г}^o = \rho_{в.г}^o \cdot \frac{1 + x_{к.нас}}{\alpha''}, \quad (3.23)$$

где  $\rho_{в.г}^o$  – плотность влажного газа,  $кг/м^3$ .

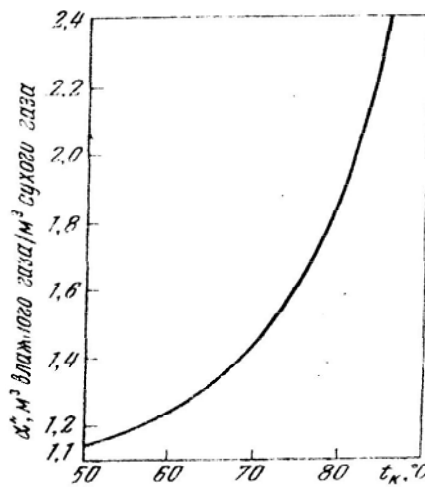


Рис. 3.2 - Относительное увеличение объема газа в результате насыщения его парами воды в зависимости от температуры.

Кинематическую вязкость газа определяют по вязкости его компонентов:

$$v_{cp} = \frac{1}{\sum \frac{a_i}{v_i}}, \quad (3.24)$$

где  $a_i$  – содержание отдельных компонентов во влажном газе, в том числе и содержание паров воды.

$v_i$  - кинематическая вязкость компонентов газа.

### 3.3.3 Конденсация влаги в агломерационной шихте

Механизм образования зоны переувлажнения может быть представлен следующим образом. Отсасываемый из зоны сушки газ с температурой  $t_k$  и

влажностью 100% (при этой температуре) опускаясь в слой с исходной (меньшей) температурой  $t_u$  охлаждается. При этом резко падает его влагоудерживающая способность. Так при снижении температуры газа с 60 до 15 °С влагосодержание газа (влажность) падает с 0,152 до 0,0106 кг воды/кг сухого воздуха. Остальная влага 0,141 кг/кг сухого воздуха конденсируется и охлаждается на шихте, увеличивая ее влажность. Одновременно происходит повышение температуры шихты за счет теплоты газа и теплоты конденсации паров воды.

Таким образом, в каждом элементарном слое шихты происходят следующие процессы: охлаждение газа, конденсация влаги, нагрев шихты.

После того как данный элементарный слой шихты нагревается до температуры  $t_k$ , движущийся в нем насыщенный влажный газ не охлаждается в связи с отсутствием условий для конденсации влаги. Процессы конденсации переносятся в следующий слой.

Длина пути, на котором насыщенный влажный газ охлаждается от температуры  $t_k$  до начальной температуры шихты, представляет собой высоту зоны конденсации.

Высота зоны конденсации для различных условий составляет 20-40 мм. Поэтому в течение всего периода образования зоны переувлажнения теплообмен между материалом и газом является завершенным, т.е. температура газа и шихты на границах зоны конденсации выравнивается.

Газ охлаждается от  $t_k$  до  $t_u$ , а шихта нагревается от  $t_u$  до  $t_k$ . Соответственно изменяется влагосодержание газа и шихты (Рис. 3.3).

Так как скорость зоны конденсации в несколько раз выше, чем скорость движения зоны сушки из которой выходит влажный газ, то между этими зонами образуется зона переувлажнения. Таким образом, зона конденсации является фронтом зоны переувлажнения.

### **3.4 Характеристика газодинамической структуры зон, возникающих в агломерируемом слое**

Закономерные изменения температур в элементарных объемах шихты вызывают чередование химических реакций и физических процессов. Это приводит к существенным изменениям в структуре слоя и величин коэффициентов газодинамического сопротивления.

Слой исходной агломерационной шихты – смешанной, увлажненной и окомкованной, загруженной на колосниковую решетку можно рассматривать, как однородный изотермический.

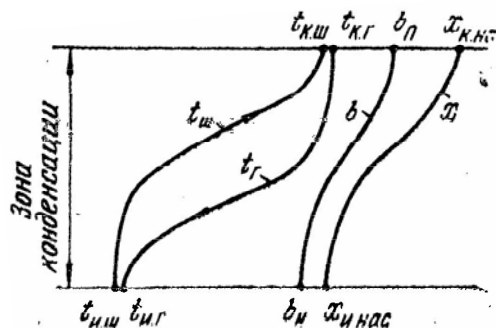


Рис. 3.3 - Характер изменения параметров газа и шихты в зоне конденсации. Условные обозначения на рисунке:  $t_{нш}$  – начальная температура исходной шихты;  $t_{кш}$  – температура отсасываемого газа;  $t_{ш}$  – температура шихты;  $t_{г}$  – температура газа;  $w$  – влагосодержание шихты в зоне переувлажнения;  $w_k$  – количество сконденсированной влаги;  $x_{к.нас}$ ,  $x_{н.нас}$  – влагосодержание насыщенного газа на входе и выходе из зоны конденсации

Потери напора газа ( $\Delta p$ ) в слое холодной агломерационной шихты различны по высоте. Причина этого заключается в том, что элементарные слои шихты расположенные на различных горизонтах испытывают неодинаковую нагрузку. Нижние слои оказывают большее сопротивление так как, большая масса шихты ( $m$ ) вышележащего материала уплотняет его. Другим фактором ухудшающим газодинамические свойства слоя агломерационной шихты является воздействие газового потока (перепад давления).

Прочность комочков аглошихты недостаточна, чтобы противостоять этим нагрузкам. В результате газопроницаемость слоя уменьшается за счет разрушения комочков шихты и уменьшения их  $d_{экв}$  и порозности слоя. На рисунке 3.4 приведено распределение вакуума по высоте слоя для различных материалов.

Слой дробленного магнезита обладает значительно более «жесткой» и прочной структурой, чем слой шихты из железорудного концентрата. Вследствие этого газодинамические свойства слоя магнезита остаются одинаковыми.



Начальная газопроницаемость аглошихты всегда выше, чем газопроницаемость спекаемого слоя, так как большинство процессов, развивающихся в слое (горение топлива, образование зоны переувлажнения, образование расплава) увеличивают его газодинамическое сопротивление. Как правило, чем выше начальная газопроницаемость шихты, тем выше газопроницаемость и при спекании. Из рисунка 3.5 следует, что величина скорости просасывания воздуха через исходную шихту после переувлажнения и средняя за период спекания согласуются между собой.

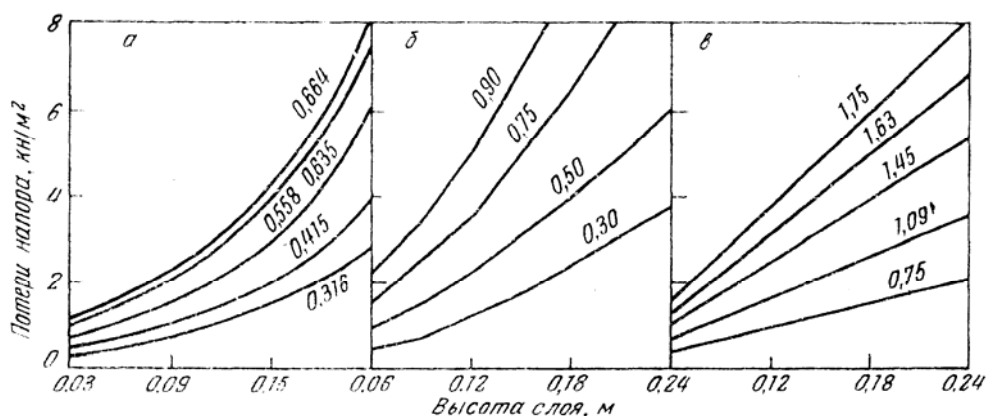


Рис. 3.4 - Распределение вакуума по высоте слоя исходной шихты.

а – из тонкоизмельченного концентрата;

б – из концентрата более крупного измельчения;

в – магнезит (фракция менее 3 мм);

числа на кривых – скорость движения воздуха в слое (м/с)

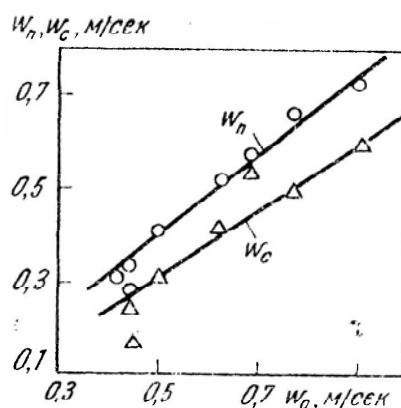


Рис. 3.5 - Изменение скорости движения засасываемого в слой воздуха после переувлажнения шихты ( $w_n$ ) и средней за период агломерации ( $w_c$ ) в зависимости от скорости воздуха, засасываемого в слой исходной шихты

Газопроницаемость окомкованной агломерационной шихты определяется тремя факторами: гранулометрическим составом исходной шихты ( $d_{cp}$ ), содержанием влаги и режимом окомкования. Чем больше в шихте содержание комкуемой фракции ( $d > 2$  мм), выполняющей роль зародышевых центров и содержание тонких частиц ( $d < 0,05$  мм) тем лучшей комкуемостью обладает шихта, тем большей газопроницаемостью будет обладать слой такой окомкованной шихты.

Отрицательное влияние на окомкование оказывает фракция 0,2-1,5 мм, которая не участвует в окомковании. В гранулированной шихте зерна этой фракции распределяются в промежутке между комочками, уменьшая порозность слоя и эквивалентный диаметр каналов. В качестве показателя, характеризующего качественную связь между исходным составом агломерационной шихты и её газопроницаемостью после окомкования используют коэффициент скорости грануляции:

$$K_{c.g.} = \frac{6 \cdot \sum \frac{p_i}{d_i}}{p_m}, \quad (3.25)$$

где:  $p_i$  и  $d_i$  – масса и средний диаметр отдельных фракций комкующейся части агломерационной шихты;  $p_m$  – масса комкуемой части шихты.

Влияние содержания влаги на газопроницаемость слоя окомкованной шихты происходит за счет изменения её свойств: насыпной массы, прочности комочков, структуры слоя и его газопроницаемости. Типичный характер зависимости этих параметров от влажности шихты приведен на рисунке 3.6. При постепенном увеличении влажности шихты уменьшается её насыпная масса (увеличивается порозность слоя) растет газопроницаемость. С дальнейшим увеличением влажности порозность слоя начинает уменьшаться. По достижении определенной влажности насыпная масса достигает минимума, а газопроницаемость продолжает расти. Характер этой зависимости обусловлен изменением режима окомкования и структуры шихты.

До влажности, соответствующей минимуму насыпной массы шихты, при её движении в окомкователе, происходит образование ячеистой структуры, представляющей собой совокупность агрегатов, сложенных из нескольких частиц и скреплены капиллярными силами. Такая структура

характеризуется высокой пористостью, но низкой прочностью образующихся агрегатов. При дальнейшем увеличении влажности появляются условия, способствующие получению комочков и образуется гранулированная структура. При этом насыпная масса комочков увеличивается, увеличивается и  $d_{cp}$ , газопроницаемость растет. При определенной влажности шихта достигает максимальной газопроницаемости. Причем комочки в гранулированной шихте обладают повышенной прочностью. При определенном значении влажности шихта обладает максимальной газопроницаемостью. Однако максимальная вертикальная скорость спекания наблюдается при влажности примерно на 1% ниже максимальной.

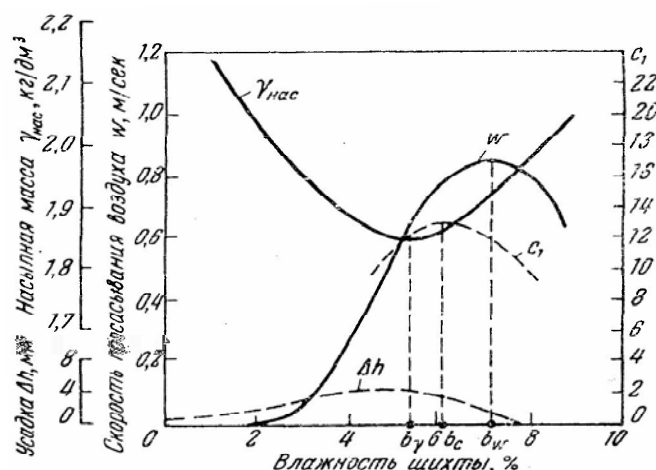


Рис. 3.6 - Влияние влажности агломерационной шихты на газопроницаемость ( $\omega$ ), насыпную массу ( $\psi_{нас}$ ), усадку слоя ( $\Delta h$ ) и скорость перемещения зоны сушки (в условных единицах)

В процессе спекания газ из зоны интенсивного нагрева с высокой температурой и низким влагосодержанием ( $x_0$ ) поступает в зону сушки. Двигаясь через влажную шихту он сушит её. В результате теплообмена между газом и шихтой температура газа снижается, а влагосодержание газа увеличивается. Так происходит в течение времени существования влажной шихты. На входе в зону сушки газ имеет начальное влагосодержание ( $x_0$ ) и температуру  $t_n$ , на выходе газа ( $x_{к.насыщ}$ ) и  $t_k$ . При  $t_k$  — происходит прекращение испарения влаги.

Теплота, необходимая для испарения влаги, отнимается от газа в связи, с чем непрерывное повышение влагосодержания его при движении в зоне

сушки сопровождается соответствующим снижением температуры. Газ насыщается парами воды. В течение почти всего времени существования влажной шихты отсасываемый из слоя газ является насыщенным.

Зона сушки в агломерируемом слое имеет определенные размеры. Теоретически верхняя граница зоны сушки представляет горизонт, на котором влажность при температуре  $t_n$  (в условиях агломерации железорудных материалов эта влажность равна 0). А нижняя граница представляет горизонт, на котором влажность шихты достигает величины, соответствующей влажности в зоне переувлажнения.

Различны и параметры газа на границах зоны сушки. На входе в неё газ имеет переходное влагосодержание  $x_0$  и температуру  $t_n$ . На выходе влагосодержание составляет  $x_{к.насыщ}$ , а температура  $t_k$ . Эту температуру называют «температурой предела охлаждения». Так как при достижении температуры  $t_k$  происходит прекращение испарения влаги. Содержание влаги в материале достигает состояния равновесия.

Основными факторами, определяющими кинетические параметры сушки, являются удельная поверхность слоя и скорость движения газа в слое.

Для практических расчетов высоты зоны сушки можно пользоваться эмпирическим уравнением:

$$h_c = 168 \cdot \sqrt{\omega} \cdot d \cdot \sqrt{d}, \quad (3.26)$$

где  $h_c$  - высота зоны сушки, м;  $\omega$  - скорость газа, м/с;  $d$  - размер гранул, м.

На рисунке 3.7 приведена зависимость высоты зоны сушки от скорости газа и размера комочков шихты. Видно, что при увеличении значений этих параметров толщина зоны сушки увеличивается.

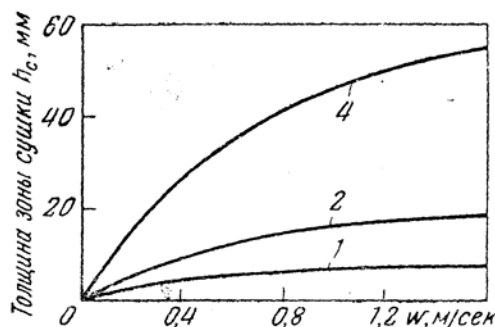


Рис. 3.7 - Зависимость толщины зоны сушки от скорости газа. (Цифры на кривых — диаметр комочков шихты, мм)

Основным фактором, определяющим процесс образования зоны переувлажнения, является начальная температура шихты. Поэтому агломерация предварительно подогретой шихты до  $\approx 80^{\circ}\text{C}$  позволяет предотвратить конденсацию влаги, переувлажнение шихты и разрушение комочков, а следовательно, сохранить структуру слоя с начальной газопроницаемостью.

Более высокое газодинамическое сопротивление переувлажненной шихты по сравнению с исходной обусловлено тремя факторами: уменьшением межкусковой порозности слоя за счет заполнения каналов сконденсированной влагой, уменьшением межкусковой порозности за счет усадки слоя и уменьшением эквивалентного диаметра комочков шихты в результате их частичного разрушения.

Решающим условием сохранения газопроницаемости исходного слоя после образования в нем зоны переувлажнения является предупреждение усадки шихты. Большое значение для осуществления этого требования имеет режим окомкования и структура окомкованной шихты. Одно и тоже количество сконденсированной влаги будет действовать на структуру слоя по разному в зависимости от исходных свойств этого слоя.

Если агломерационная шихта имеет ячеистую структуру, то конденсирующаяся влага, накапливаясь в точках контакта зерен, значительно ослабляет стягивающие капиллярные силы, что приводит к разрушению агрегата и значительному уплотнению слоя.

Если же агломерационная шихта сложена из хорошо окомкованных мелких гранул, сцепление между частичками в которых в значительной степени обусловлено молекулярными силами, то такое же количество сконденсировавшейся влаги будет разрушать слой в меньшей степени. Поэтому введение в состав шихты каких либо связующих веществ, повышающих прочность комочков шихты, должно способствовать сохранению исходной газопроницаемости спекаемого слоя агломерационной шихты.

В зоне сушки протекает ряд процессов, которые также оказывают влияние на изменение структуры слоя агломерационной шихты. Так интенсивное испарение влаги сопровождается выделением значительного количества пара. Учитывая высокую скорость повышения температуры

сушки, возможно разрушение комочков в результате повышения давления пара внутри комочков шихты. Кроме этого при удалении влаги из гранул шихты исчезают капиллярные и молекулярные силы, связывающие частицы шихтовых материалов, в результате чего прочность гранул снижается. Это приводит к снижению газопроницаемости слоя шихты.

Кроме капиллярных и молекулярных сил, возникающих при увлажнении шихты, появляются соединения, обладающие вяжущими свойствами. Это коллоидные частицы на поверхности окисленных руд и раствор извести “известковое молоко”. В процессе сушки шихты эти вещества выпадают из раствора. Они осаждаются на поверхности комочков и в местах контакта образуют своеобразную армирующую сетку, которая сообщает комочкам прочность необходимую для противостояния разрушающим нагрузкам.

В зоне интенсивного нагрева изменение газопроницаемости связано с выгоранием твердого топлива, увеличением порозности слоя, увеличением объема газа за счет повышения температуры и частичного плавления шихты.

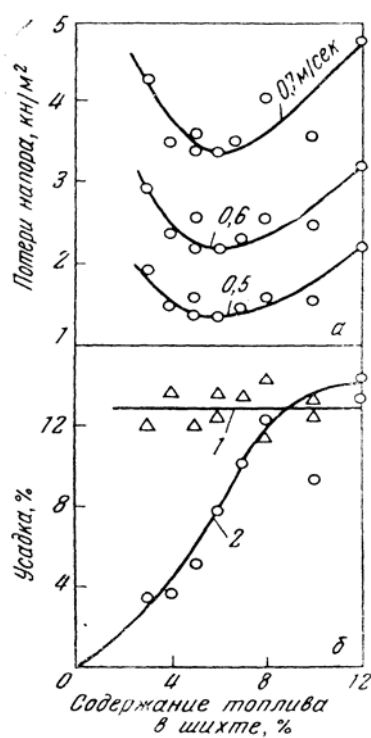


Рис. 3.8 - Влияние содержания топлива в агломерационной шихте на газодинамическое сопротивление пирога агломерата (а) и его усадку (б).

- 1 – усадка шихты в результате образования зоны переувлажнения;  
2 – усадка пирога агломерата за счет плавления

Структура зоны формирования агломерата определяется характером протекающих в ней физико-химических процессов. Агломерационная шихта, как дисперсная система с развитой удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией обладает термодинамической склонностью уменьшать величину этой поверхности за счет агрегирования частиц шихты в результате их спекания.

Кусочки топлива, а также известняка в объеме слоя шихты располагаются точечно. Поэтому процессы плавления в зоне формирования агломерата локализованы в небольших объемах слоя, чередующихся с участками нерасплавленной шихты. Эта твердая часть шихты является поддерживающей насадкой, которая препятствует усадке слоя шихтовых материалов и его уплотнению.

Таким образом, в процессе агломерации общая порозность слоя уменьшается сравнительно мало. Но при этом происходит уплотнение материала в отдельных объемах.

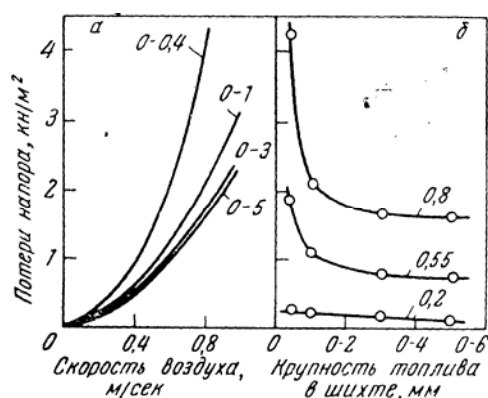


Рис. 3.9 - Влияние крупности топлива в агломерационной шихте на газодинамические свойства пирога агломерата.

Числа на кривых обозначают фракции коксовой мелочи, мм (а) и скорость движения воздуха в слое, м/с (б)

Конечным результатом такого слоистого характера процесса является увеличение эквивалентного диаметра каналов слоя в зоне формирования агломерата и улучшение его газодинамической структуры. Для примера приведено влияние расхода топлива и крупности его кусочков на газодинамическую структуру слоя в зоне формирования агломерата (рис 3.8 и 3.9). Из рисунков видно, что минимальной потери напора в слое

соответствует определенный расход твердого топлива в шихту, его крупность и скорость фильтрации газового потока.

**Структура слоя агломерата** определяется характером процессов, протекающих в зоне формирования агломерата. В результате перестройки, происходящей в зоне формирования агломерата, газодинамическая структура агломерата значительно отличается от структуры исходной шихты. Слой агломерата можно считать однородным. Однако неоднородность исходной шихты и различные температурно-тепловые условия процесса по высоте слоя является причиной в различии газодинамической структуры по высоте слоя агломерата (рис. 3.10). Из рисунка видно, что потери напора в зоне готового агломерата зависят от крупности твердого топлива и скорости фильтрации воздуха.

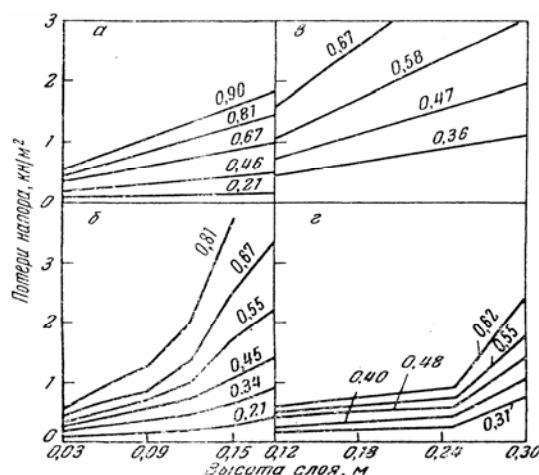


Рис. 3.10 - Распределение вакуума по высоте пирога охлажденного агломерата при крупности топлива 0-3 мм (а) и 0-0,4 мм (б).

Числа на кривых означает скорость движения воздуха в слое (м/с)

Относительные сопротивления отдельных зон наиболее целесообразно оценивать следующим образом. Используя результаты измерений температур и вакуума на отдельных горизонтах, совмещенных во времени, строятся изотермы и изобары по ходу процесса спекания (рис. 3.11 а и б). С их помощью может быть получено распределение температур и вакуума по высоте слоя в любой момент времени (рис. 3.11 в). Градиент давлений, характеризующий удельное сопротивление соответствующих горизонтов для наглядности представлен кривой III (рис. 3.11).

На рисунках 3.12-3.14 приведены данные, характеризующие удельное



газодинамическое сопротивление отдельных зон. Из этих данных следует, что в различных условиях максимальным удельным сопротивлением могут обладать все зоны за исключением зоны агломерата.

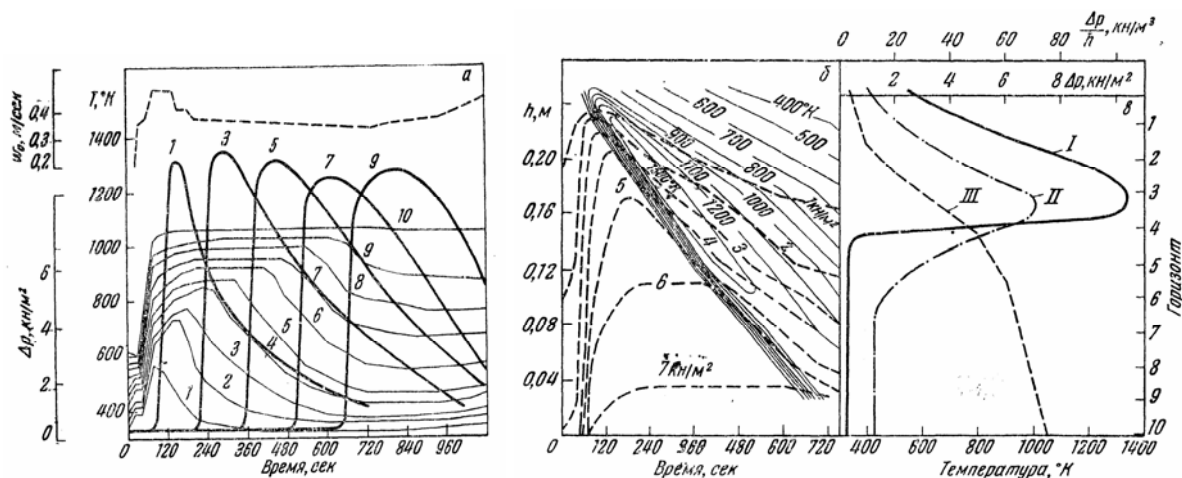


Рис. 3.11 - Газодинамические и температурные характеристики процесса «спекания» магнезита (по В.И. Коротичу и В.П. Пузанову):

а – изменение температуры и вакуума на отдельных горизонтах и скорость просасывания воздуха в ходе опыта; цифры на кривых обозначают номера горизонтов сверху вниз; пунктирной линией показано изменение скорости просасываемого воздуха в процессе спекания; б – температурное поле и поле давления; в – изменение температуры (I), вакуума (II) и градиента давлений (III) по высоте слоя на 5-й минуте опыта

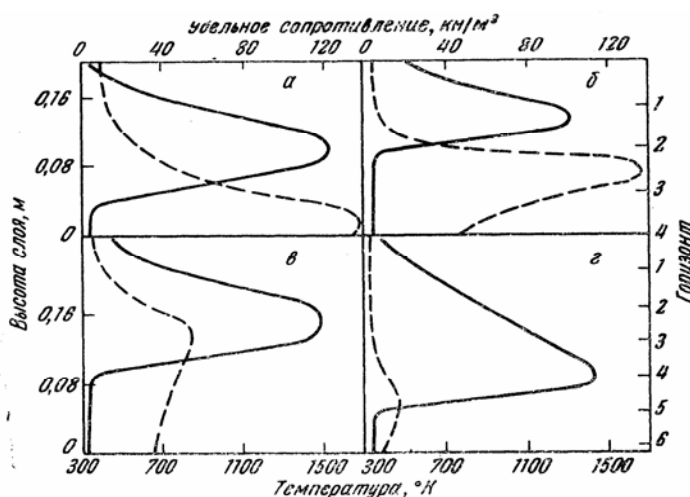


Рис. 3.12 - Изменение температур (сплошные линии) и градиента давлений (пунктирные линии) по высоте слоя (по данным В.Я. Миллера):

а, б – магнетитовый концентрат тонкий; в – то же, крупный; г - бакальский чернотал

Газодинамическое сопротивление каждой зоны прямо пропорционально его высоте. Если принять, что высота и удельное сопротивление зон сушки, интенсивного нагрева и плавления остаются постоянными по ходу спекания, то есть происходит только перемещение их по высоте, суммарное газодинамическое сопротивление слоя будет зависеть от относительного изменения высоты зоны переувлажнения и зоны агломерата.

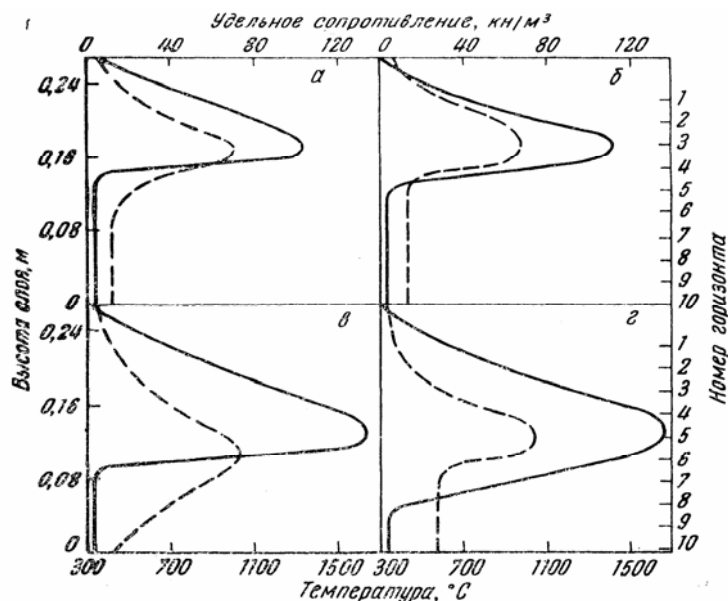


Рис. 3.13 - Изменение температур (сплошные линии) и градиента давлений (пунктирные линии) по высоте слоя:

а – магнезит; б – агломерационная шихта Серовской аглофабрики; в – агломерационная шихта Череповецкой аглофабрики; г – бурый железняк ОХМК

В первый период спекания, когда слой представлен в основном зоной переувлажнения общее сопротивление слоя будет определяться сопротивлением этой зоны. По ходу процесса будет возрастать относительное влияние зон интенсивного нагрева и плавления и в конце спекания определяющей зоной становится охлаждающийся агломерат.

В связи с этим для более точного анализа газодинамики процесса агломерации всю продолжительность спекания необходимо разбить на три периода: начальный, основной и заключительный.

Характерной особенностью начального периода продолжительностью  $\tau_n$  является неустановившийся тепловой режим различных процессов в связи

с возникновением и формированием основных зон агломерируемого слоя, главным образом процессов испарения и конденсации влаги.

В начальный момент спекания в слой влажной шихты поступает горновой газ с температурой 1200-1250 °С, по мере испарения влаги из самых верхних горизонтов слоя зона сушки перемещается вниз. На поверхности слоя образуется зона интенсивного нагрева. Температура газа на входе в зону сушки непрерывно падает, так с увеличением толщины зоны интенсивного нагрева все большая часть теплоты будет идти на нагрев материалов в этой зоне. В соответствии с закономерностями процесса испарения влаги при просасывании газа через слой пористого влажного материала по мере уменьшения начальной температуры газа (на входе в зону сушки) падает равновесная температура испарения. Это продолжается до тех пор, пока в спекаемом слое не будут сформированы основные зоны (плавления, интенсивного нагрева) и процесс теплообмена в этих зонах и зоне сушки стабилизируется. Признаком окончания начального периода спекания служит прекращение падения температуры газа, отсасываемого из слоя. При изменении температуры газа на входе в зону сушки от 1300 °С до 250 °С равновесная температура испарения падает от 82 °С до 60 °С (рис. 3.14).

Неустановившийся характер процессов испарения влаги в зоне сушки неизбежно создает переменные условия конденсации влаги на отдельных горизонтах слоя. В первые мгновения процесса агломерации выходящий из зоны сушки газ с температурой около 80 °С образует в непосредственно прилегающих слоях шихты зону переувлажнения с этой температурой. Однако с течением времени происходит не только перемещение зоны конденсации по высоте (увеличение размеров зоны переувлажнения), но и непрерывное снижение в ней температуры в соответствии с изменением равновесной температуры испарения. Это наглядно видно на рисунке 3.15.

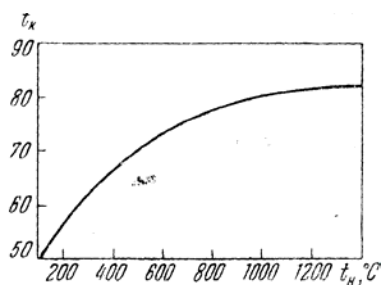


Рис. 3.14 - Связь между температурой газа на входе и выходе из зоны сушки

На рисунке 3.16 приведены экспериментальные данные, которые фиксируют момент образования зоны переувлажнения на каждом горизонте (подъем температуры на соответствующем горизонте) совпадает по времени с моментом резкого увеличения газодинамического сопротивления данного участка.

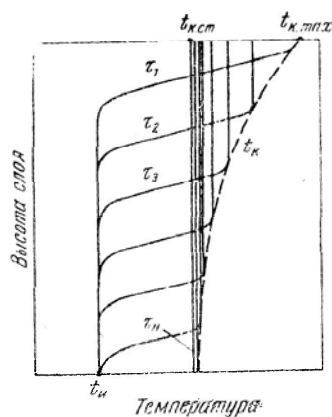


Рис. 3.15 - Распределение температур в слое влажной шихты в различные моменты времени начального периода агломерации

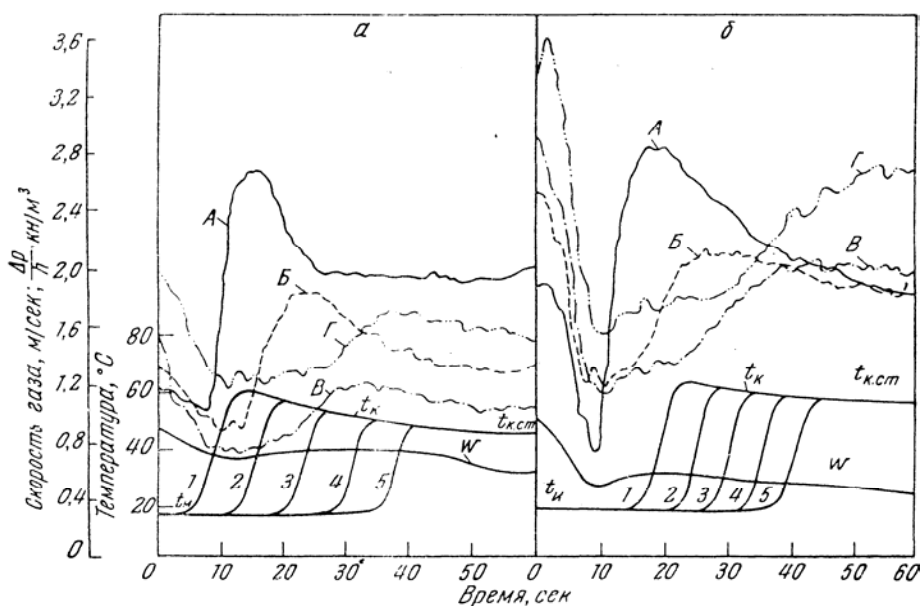


Рис. 3.16 - Изменение удельного газодинамического сопротивления  $\Delta p/h$ , температур на отдельных горизонтах влажной шихты и скорости воздуха на входе в слой в начальный период агломерации: а – слой магнезии (фракция < 3 мм); б – шихта из концентрата ММК, 1-5 – температуры на отдельных горизонтах слоя (расстояние между горизонтами 50 мм); А, Б, В, Г – удельное газодинамическое сопротивление слоя соответственно между 1 и 2, 2 и 3, 4 и 5 горизонтами

Увеличение толщины зоны переувлажнения сопровождается непрерывным снижением количества засасываемого в слой воздуха.

Так как большей температуре  $t_k$  (или разнице  $t_k - t_n$ ) соответствует более высокое количество сконденсированной влаги, то количество конденсирующейся влаги по высоте слоя агломерационной шихты оказывается неодинаковым, уменьшаясь по мере перемещения зоны конденсации вниз (рис. 3.17).

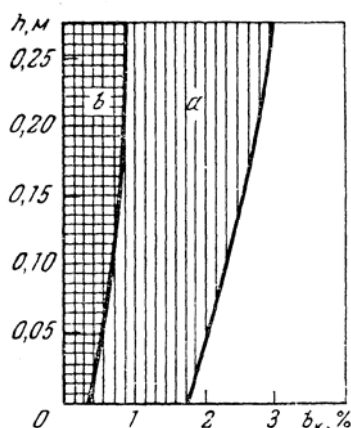


Рис. 3.17 - Количество конденсирующейся влаги по высоте слоя шихты (по В.И. Коротичу): а – при исходной температуре шихты  $t_n=20^\circ\text{C}$ ; б – при  $t_n=60^\circ\text{C}$

### 3.5 Особенности газодинамики процесса агломерации при повышении высоты слоя

Необходимо отметить перспективную технологию агломерации под давлением. Анализ газодинамики этого процесса выполнен профессором С.Н. Петрушовым. В этом случае лента с зажигательным горном и питателями шихты заключена в герметичный кожух, в который с помощью воздуходувной машины нагнетается воздух. Загрузка шихты и выгрузка готового агломерата осуществляется непрерывно через систему шлюзовых каналов и промежуточных бункеров.

Обычно при вакуумном спекании перепад давления в слое не превышает 9,8-11,8 кПа. При давлении над слоем до 98 кПа давление под слоем составляет 9,8-19,8 кПа (перепад давления 88,2-78,2 кПа), то есть газы

через пылеуловитель в дымовую трубу отходят без эксгаустера. Многократное увеличение перепада давления в слое позволяет резко увеличить объем воздуха, продуваемого через  $1 \text{ м}^2$  поверхности спекания за 1 минуту, вертикальную скорость спекания и производительность агломерационной машины. При спекании с давлением под слоем 98-490 кПа производительность установки увеличивается соответственно в 2-10 раз. Становится возможным спекание шихты в слоях высотой до 1500 мм, что позволяет значительно улучшить качество агломерата и снизить расход коксовой мелочи.

В то же время при значительном увеличении высоты слоя до 0,8-1,3 м изменяется структура исходного слоя при укладке на колосниковую решетку и длительном пребывании материалов в зоне переувлажнения могут быть значительными и существенно влиять на ход процесса спекания и газодинамику отдельных зон спекаемого слоя шихты. Уже отмечались более высокое газодинамическое сопротивление переувлажненной шихты по сравнению с исходной. Изменением потерь напора в зоне переувлажнения происходит в основном за счет разрушения исходной структуры агломерационной шихты под действием конденсирующейся влаги и последующей усадки слоя с переуплотнением.

Анализ зависимости коэффициентов газодинамического сопротивления  $k_1$  и  $k_2$  при изменении эквивалентного диаметра гранул от 5 до 10 мм и постоянной порозности в пределах 0,1-0,4 показывает, что при постоянной порозности коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  изменяются в 25 и 5 раз соответственно, а уменьшение порозности от 0,4 до 0,1 увеличивает значение коэффициенты  $k_1$  – в 144 раза и  $k_2$  – в 321,4 раза.

Для определения газодинамических характеристик слоя использованы результаты непосредственных измерений структуры слоя, перепада давления и скорости фильтрации газа в слоях из шихт различного состава и высоты. Повышение содержания концентрата в шихте до 20-60% приводит к резкому снижению прочности гранул шихты и предельной высоты спекаемого слоя 0,25-0,28 м. В то же время грубозернистые шихты, содержащие до 20% концентрата в железорудной смеси, можно спекать в слое 1 м и более. Полученные экспериментальные данные позволили к «низким» слоям до 0,25 м отнести шихты с содержанием концентрата более 60%, а высоту более 0,28 м – повышенными, а к высоким – 0,4 м и более.

Непрерывное испарение и движение влаги по слою, непрерывная конденсация паров воды поддерживает постоянную температуру (52-58°C) и влажность шихты в зоне переувлажнения. Но способствует интенсивному разрушению гранул. При спекании шихты в повышенных слоях значение этого фактора усиливается, что приводит к непропорциональному росту усадки по высоте слоя и газодинамического сопротивления по высоте слоя.

## РАЗДЕЛ 4

### ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АГЛОМЕРАЦИИ

#### 4.1 Зажигание агломерационной шихты

Зажигание шихты оказывает существенное влияние на весь ход процесса спекания. При обычном способе агломерации с просасыванием воздуха высокие температуры в зоне горения достигаются в результате горения твердого топлива шихты и регенерации теплоты раскаленного агломерата, передающейся воздухом, который засасывается в слой.

Зажигание удовлетворяет требованиям технологии, если оно обеспечивает устойчивое горение твердого топлива. Это условие является необходимым, но не достаточным. Если к началу устойчивого горения окажется, что шихта аккумулировала нужное количество теплоты, то с точки зрения температурно-теплогового режима процесс пройдет нормально. Если теплоты окажется недостаточно (хотя и установилось устойчивое горение твердого топлива), то зажигание нельзя считать удовлетворительным. Поэтому от зажигания требуется не только воспламенение твердого топлива, но и обеспечение теплотой реакций декарбонизации, дегидратации.

В начальной стадии процесса слой раскаленного агломерата отсутствует, что исключает поступление регенерированной теплоты в зону горения. Поэтому в верхних элементарных слоях спекаемого слоя имеется значительный дефицит теплоты ( $\approx 60\%$  от общей теплотопотребности). Покрываться этот дефицит должен за счет теплоты зажигания.

Для нормального протекания процесса спекания требуется при зажигании затрата от  $145 \cdot 10^3$  до  $170 \cdot 10^3$  кДж теплоты на 1 тонну полученного агломерата. Эта величина называется интенсивностью зажигания ( $I$ )

$$I = \frac{Q_{\text{зж}}}{P}, \quad (4.1)$$

где  $Q$  – количество теплоты на зажигание, кДж;

$P$  – производительность агломашины, т/час;

$$P = 60 \cdot B \cdot H \cdot v \cdot \gamma_{\text{ш}} \cdot m_{\text{с}}, \quad (4.2)$$



где  $B$  – ширина палет, м;  $v$  – скорость движения палет, м/мин;  $H$  – высота слоя, м;  $\gamma_{ш}$  – насыпная масса шихты, т/м<sup>3</sup>;  $m_z$  – выход годного агломерата из шихты, т/т.

$$I = \frac{Q_{зж}}{60 \cdot B \cdot H \cdot v \cdot \gamma_{ш} \cdot m_z}, \text{ кДж/т.} \quad (4.3)$$

При одном и том же значении  $Q_{зж}$  одинаковую величину  $I$  можно получить либо при высокой скорости движения палет  $v$ , малых значениях  $\gamma_{ш}$  и  $m_z$  (например, при спекании офлюсованной шихты), либо при больших значениях  $\gamma_{ш}$  и  $m_z$ , но малом значении  $v$  (спекание богатых магнетитовых концентратов). В обоих случаях знаменатель уравнения (4.3), а значит и величина  $I$  могут быть одинаковыми, тогда как тепловое воздействие зажигания на шихту будет различным из-за неодинакового времени пребывания шихты под зажигательным горном  $\tau_{зж}$ .

Поясним сказанное на примере. Пусть зажигательный горн поставляет за 1 ч  $20,8 \cdot 10^6$  кДж. На машине с площадью спекания  $50 \text{ м}^2$  ( $B = 2 \text{ м}$ ) спекаются две разных шихты:

а) концентрат магнитного обогащения при  $\gamma_{ш} = 2,1 \text{ т/м}^3$ ;  $m_z = 0,9$ ;  $H = 0,2 \text{ м}$ ;  $v = 2,8 \text{ м/мин}$ ;  $P = 130 \text{ т/ч}$  (включая возврат); б) офлюсованная шихта из криворожской руды при  $\gamma_{ш} = 1,7 \text{ т/м}^3$ ;  $m_z = 0,8$ ;  $H = 0,25 \text{ м}$ ;  $v = 3,2 \text{ м/мин}$ ;  $P = 130 \text{ т/ч}$  (включая возврат).

Для обоих случаев  $I = 160 \cdot 10^3 \text{ кДж/т}$ , однако воздействие зажигания на шихту для них будет различным, т.е. единица поверхности шихты получит при прохождении под горном разное количество теплоты. В первом случае

$$q_1 = \frac{Q_{зж}}{60 B v} = \frac{20,8 \cdot 10^6}{60 \cdot 2 \cdot 2,8} = 62000 \text{ кДж/м}^2,$$

а во втором

$$q_2 = \frac{Q_{зж}}{60 B v} = \frac{20,8 \cdot 10^6}{60 \cdot 2 \cdot 3,2} = 54000 \text{ кДж/м}^2.$$

Таким образом, для офлюсованной шихты, несмотря на нормальное значение  $I$ , тепловое воздействие зажигательного горна будет в 1,15 раза меньшим по сравнению со случаем спекания неофлюсованной шихты из концентрата магнитного обогащения.

Результаты зажигания зависят от удельного расхода теплоты  $q$ , который прямо пропорционален длительности зажигания  $\tau$  и его интенсивности  $I$ :

$$q = I \tau, \text{ кДж/м}^2. \quad (4.4)$$

Под интенсивностью зажигания следует понимать количество теплоты, выделяемое в единицу времени единицей площади зеркала зажигания горна, другими словами, - это количество теплоты, которое может получить 1 м<sup>2</sup> площади шихты от зажигательного горна в единицу времени.

Вычисляется  $I$  по уравнению

$$I = \frac{Q_{\text{заж}}}{60S}, \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{мин}; \quad (4.5)$$

$$Q_{\text{заж}} = \eta Q_n^p V, \text{ кДж/ч}, \quad (4.6)$$

где  $V$  - расход топлива зажигания, м<sup>3</sup>/ч (кг/ч);  $Q_n^p$  - низшая теплотворная способность топлива, кДж/м<sup>3</sup> (кДж/кг);  $\eta$  - тепловой коэффициент полезного действия теплоты.

Учитывая то, что длительность зажигания  $\tau$  равна частному от деления длины зеркала зажигания горна  $L_\Gamma$  на скорость движения палет  $v$  (м/мин), из (4.4) находим

$$I = \frac{q}{\tau} = \frac{q}{L_\Gamma} v. \quad (4.7)$$

Приравнивая правые части уравнений (4.5) и (4.7), определяем часовой расход тепла зажигания

$$Q_{\text{заж}} = \frac{60Sq}{L_\Gamma} v. \quad (4.8)$$

Подставляя  $S = B_\Gamma L_\Gamma$ , получим

$$Q_{\text{заж}} = 60B_\Gamma q v. \quad (4.9)$$

Таким образом, количество теплоты, требуемое на зажигание шихты в единицу времени, пропорционально удельному его расходу  $q$  и скорости движения палет  $v$ .

Зажигательное устройство должно сообщить шихте такое количество теплоты, которого хватило бы не только на покрытие тепловых затрат, связанных с испарением гигроскопической влаги, подогревом шихты и воздуха до температуры воспламенения твердого топлива, но и для поддержания устойчивого процесса в верхней части слоя. Для этого необходимо некоторое количество теплоты затрачивать на протекание эндотермических процессов. Приход теплоты от зажигательного устройства в значительной мере определяется также физико-химическими свойствами шихты.

При производстве офлюсованного агломерата, вследствие увеличения потребности в теплоте единицы поверхности шихты, зажигательный горн должен в единицу времени развивать больше теплоты, чем при производстве неофлюсованного агломерата. Кроме того, спекание офлюсованных шихт протекает с большей вертикальной скоростью, т.е. при сокращенной длительности зажигания  $\tau$ . Из уравнения (4.4) видно, что при сокращении  $\tau$  сохранить одинаковое значение  $q$  можно только путем соответствующего увеличения  $I$ .

Удовлетворительное зажигание при спекании рудных агломерационных шихт происходит при расходе теплоты – 58000-75000  $\text{кДж/м}^2$  для неофлюсованной и 75000-92000  $\text{кДж/м}^2$  для офлюсованной шихты.

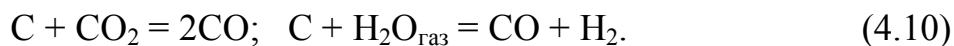
Качество агломерата поверхностного слоя в значительной степени определяется уровнем достигаемой при этом температуры. От температуры поверхностного слоя зависит скорость горения углерода и скорость продвижения фронта пламени. Высокие температуры в зоне горения топлива поверхностного слоя могут быть достигнуты лишь при определенной интенсивности зажигания, которая в значительной степени зависит от температуры зажигания. При недостаточной интенсивности зажигания температура в поверхностном слое будет ниже нормальной температуры образования агломерата.

Для достижения требуемых температур в поверхностном слое необходимо с самого начала процесса создать условия для горения топлива шихты. Последнее возможно в том случае, когда в атмосфере зажигательного горна содержится свободный кислород. Минимальное содержание кислорода, необходимое для горения твердого топлива, не должно быть ниже 5 %.

Однако, допустимая величина коэффициента расхода воздуха при сжигании топлива зажигания в значительной степени зависит от теплотворной способности последнего. При использовании доменного газа температура свыше 1100-1150 °С не может быть достигнута даже при  $\alpha=1,0$ . Для достижения температуры зажигания не ниже 1250-1300 °С, при наличии в продуктах горения свыше 5 % свободного кислорода необходимо применять в качестве топлива зажигания коксодоменную смесь теплотворной способностью около 13 000  $\text{кДж/м}^3$ .

При сжигании топлива с коэффициентом расхода воздуха, близким к единице, в продуктах горения свободный кислород практически отсутствует.

Углерод топлива шихты взаимодействует с двуокисью углерода и водяными парами, содержащимися в продуктах горения газа, по реакциям



При этом теряется не только часть углерода шихты, но вследствие эндотермичности реакций и некоторое количество теплоты, полученной поверхностным слоем от зажигательного горна. Интенсивное горение твердого топлива начинается лишь по выходе шихты из-под горна.

Кроме того, при низком содержании свободного кислорода в атмосфере горна в результате медленного сгорания частичек топлива продвижение зоны горения в глубь слоя может значительно отстать от продвижения тепловой волны. Дифференциация процессов горения и теплопередачи приводит к тому, что высокотемпературная зона сильно растягивается по высоте слоя, при этом ухудшается его газопроницаемость и снижается производительность агломерационной машины.

Из рисунка 4.1 видно, что некоторое количество свободного кислорода появилось только на пятом метре от оси горелок.

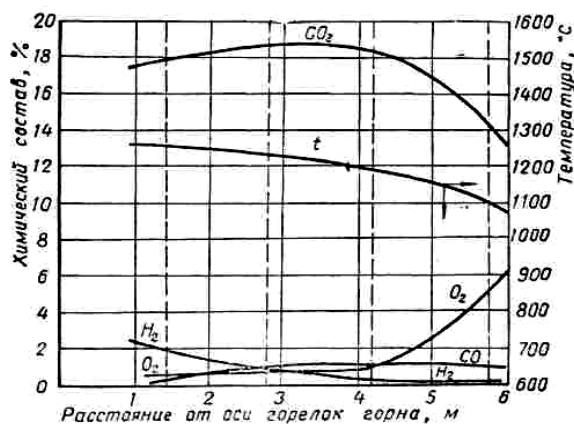


Рис. 4.1 - Изменение температуры и состава продуктов горения по длине горна

Для достижения хороших показателей процесса длительность зажигания не должна быть менее одной минуты (рис. 4.2).

В практике агломерационного производства довольно часто встречаются примеры, когда зажигание ведется при пониженном на 35-40 % разрежении в вакуум-камерах, расположенных под зажигательным горном. Делается это для того, чтобы уменьшить приток свежего воздуха в горн и избежать резкого снижения температуры зажигания.

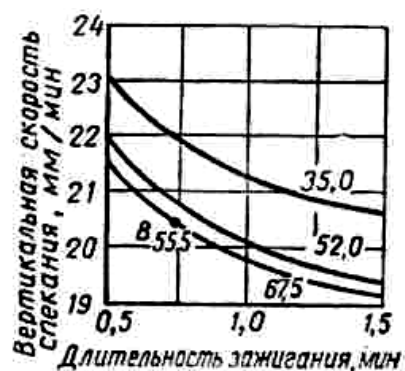


Рис. 4.2 - Влияние продолжительности зажигания на вертикальную скорость спекания (цифры у кривых - интенсивность зажигания,  $10^3 \cdot \text{кДж}/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$ ; буквой В обозначены данные для спекания на агломерационной машине)

Кроме того, необходимо учитывать и то, что высокий вакуум, связанный с повышенной скоростью просасываемых газов, препятствует концентрации теплоты в верхних элементарных слоях и неизбежно приводит к распределению теплоты зажигания на большую глубину, что отрицательно сказывается на процессе спекания, особенно при низкой интенсивности зажигания (рис. 4.3).

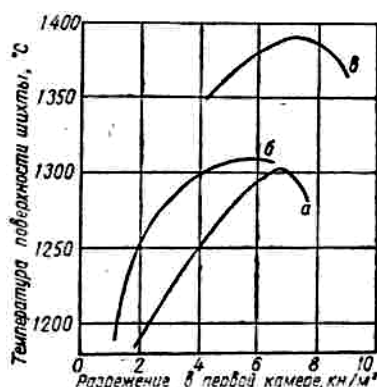


Рис. 4.3 - Зависимость температуры поверхности шихты от разрежения в первой вакуум-камере:

а – 21 % К + 79 % Д; б – 26 % К + 74 % Д; в – 45 % К + 55 % Д

Выбор разрежения в вакуум-камерах под зажигательным горном должен производиться в соответствии с газопроницаемостью шихты, скоростью перемещения фронта теплопередачи и количеством продуктов горения. Оно должно быть достаточным для вывода всего объема продуктов горения и некоторого количества избыточного воздуха, если сжигание газа осуществляется с коэффициентом расхода воздуха несколько большим единицы.

Условия зажигания оказывают значительное влияние не только на спекание, но и на качество агломерата (рис. 4.4, 4.5). На рис. 4.4 показано влияние интенсивности зажигания  $I$  на прочность агломерата при удельном расходе теплоты  $45440 \text{ кДж/м}^2$  и различных значениях  $\alpha$ . В случае применения в качестве топлива зажигания коксового газа с теплотворной способностью  $17400 \text{ кДж/м}^3$  максимальная прочность агломерата достигалась при оптимальной интенсивности зажигания  $I = 45\ 400\text{--}51\ 000 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{мин}$ .

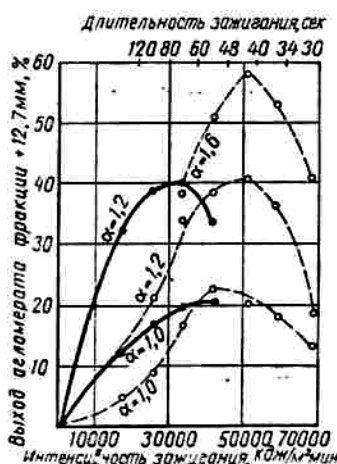


Рис. 4.4 - Влияние интенсивности зажигания на прочность агломерата:

- ° - коксовый газ,  $Q_n^p = 17400 \text{ кДж/м}^3$ ;
- - коксодоменная смесь,  $Q_n^p = 5590 \text{ кДж/м}^3$

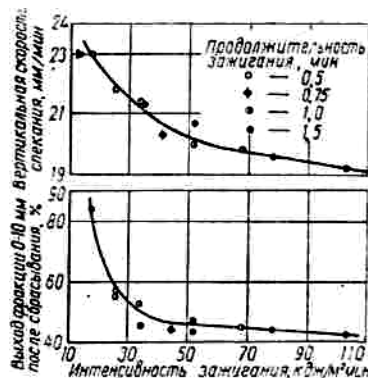


Рис. 4.5 - Влияние интенсивности зажигания на скорость спекания и прочность агломерата

Оптимальная интенсивность зажигания несколько возросла при увеличении  $\alpha$  от 1,0 до 1,2, оставаясь в дальнейшем практически постоянной. При использовании для зажигания шихты коксодоменной смеси, теплотворная способность которой  $5590 \text{ кДж/м}^3$  максимальная прочность агломерата была достигнута при интенсивности зажигания  $G = 33000 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{мин}$ .

## 4.2 Горение твердого топлива в агломерируемом слое

Агломерационный процесс начинается с технологической операции «зажигание», цель которой нагреть верхний слой до температуры 1220-1230 °С. Это обеспечит воспламенение твердого топлива (600-700 °С) и развитие его горения в слое агломерационной шихты за счёт просасываемого через слой воздуха. В результате осуществляется перенос теплоты, аккумулированной поверхностным слоем шихты, в расположенные ниже слои материала.

Горение коксовой мелочи при агломерации протекает в узкой по высоте зоне. Высота зоны горения зависит главным образом от крупности твердого топлива, в основном коксика и антрацитового штыба. Её толщина может изменяться от 10 мм (при размере частиц менее 1 мм) до 40 мм (при размере частиц менее 10 мм).

Образующуюся в процессе агломерации тепловую энергию можно разделить на две части: тепловую энергию, затрачиваемую на процесс спекания шихты данного элементарного слоя и теплоту, непрерывно перемещающуюся по высоте слоя в виде тепловой волны. Эту теплоту принято называть регенерированной теплотой.

При просасывании нагретого воздуха через шихту без топлива в соответствии с закономерностями конвективного теплообмена между газом и шихтой происходит распределение теплоты на всё большую толщину слоя и обусловленное этим в отсутствие твердого топлива снижение максимальных температур на каждом последующем горизонте слоя (рис. 4.6).

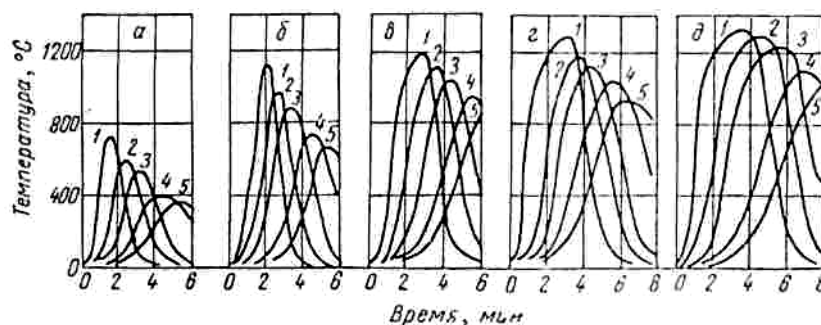


Рис. 4.6 - Изменение температуры массы хромомagneзита (5-3 мм), не содержащего твердого топлива, при различной продолжительности выдержки под горном:

а - 0,75 мин; б - 1,5 мин; в - 2,25 мин; г - 3,0 мин; д - 3,75 мин; 1 - расстояние от поверхности слоя 28 мм; 2 – 63 мм; в - 97 мм; 4 - 164 мм; 5 - 194 мм

Поэтому даже если поверхность слоя шихты нагрета до температур спекания в расположенных ниже слоях железорудного материала агломерат не формируется.

Агломерация возможна только при добавке к рудному материалу определенного количества твердого топлива. Выделяющаяся при горении этого топлива теплота позволит сохранить на каждом горизонте температуры, необходимые для получения агломерата. Добавка твердого топлива повышает максимальные температуры на всех горизонтах слоя (рис. 4.7).

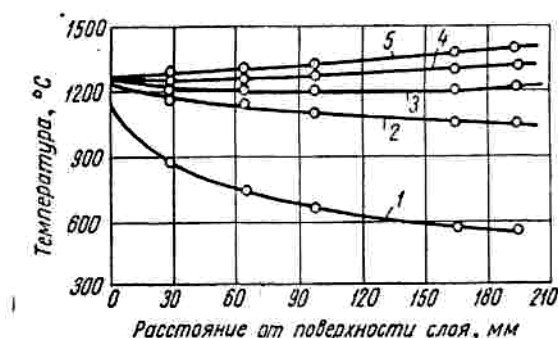


Рис. 4.7 - Изменение максимальных температур по толщине слоя хромомagnesита (5-3 мм) с добавкой 1,1 % С в зависимости от продолжительности зажигания, расход воздуха  $1,08 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сек})$ :

1 - продолжительность зажигания 0,75 мин; 2 - 1,5 мин; 3 - 2,25 мин;  
4 - 3,0 мин; 5 - 3,75 мин

При изучении горения топлива в процессе агломерации наибольший интерес для специалистов-агломератчиков представляют следующие параметры: температура воспламенения топлива; время горения топливных частиц; состав образующейся газовой фазы; количество выделяемой теплоты.

В качестве агломерационного топлива используется измельчённый кокс (0-3 мм), горючая часть которого состоит из углерода (более 80 %) и антрацитовый штыб. Твёрдое топливо не должно содержать летучих веществ более 9 %.

#### 4.2.1 Некоторые общие положения горения углерода

Процессу непосредственного горения углерода топлива предшествует термическое его разложение ( $300 \dots 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) с выделением летучих веществ. Они



уносятся из слоя не воспламенившись. Поэтому рассматривается только взаимодействие твёрдого углерода с кислородом.

По современным представлениям при окислении частицы топлива на её поверхности идёт адсорбция кислорода и образование комплексов  $C_xO_y$ . Газообразные продукты горения углерода образуются при последующей десорбции и распаде комплексов. При низких температурах ( $< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) продуктом окисления углерода коксика является смесь  $CO$  и  $CO_2$ . При более высоких температурах  $CO$  является единственным газом в зоне реакции. В присутствии кислорода  $CO$  может догорать до  $CO_2$ , однако этому препятствует быстрое охлаждение отходящих газов, в которых присутствует  $CO$ .

Скорость горения углерода твёрдого топлива является гетерогенным процессом и зависит от скорости доставки кислорода к реагирующей поверхности и от химического акта образования  $CO$  и  $CO_2$ .

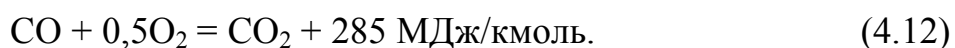
При низких температурах (кинетический режим) результирующая скорость невелика. К реагирующей поверхности кислорода поступает больше, чем расходуется, в этом случае определяющими являются факторы химической кинетики.

При высоких температурах процесс идёт в диффузионном режиме. Роль перечисленных факторов оказывается обратной.

Существенное влияние на скорость горения углерода твёрдого топлива оказывают скорость движения газового потока и концентрация в нём кислорода.

Процесс горения начинается с воспламенения топлива. Температурой воспламенения называется температура, выше которой реагирующая система способна к самоускорению реакции. Решающее влияние на этот процесс оказывают условия отвода теплоты от реагирующей системы на обеспечение физико-химических процессов в спекаемом слое, а именно сушку шихты, реакций в твердых фазах, плавление шихты.

Значительно сложнее оказывается механизм процесса в случае слоевого сжигания топлива, когда идёт горение массы частиц топлива, уложенных на колосниковую решётку, в слой которых засасывается воздух. В этом случае идут вторичные реакции:



Структура зоны горения при слоевом горении топлива представлена на рис. 4.8. Слой горящего топлива состоит из двух основных зон: *кислородной I*, в которой интенсивно расходуется кислород и образуются примерно в равных количествах  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , и *восстановительной II*, в которой интенсивное развитие получает реакция (4.11). Экспериментальными исследованиями установлено, что протяженность кислородной зоны практически мало зависит от скорости дутья и составляет 3-5 размеров частиц. Протяженность зоны восстановления в 3-4 раза больше кислородной зоны. На процесс формирования газа в кислородной зоне влияет также реакция догорания  $\text{CO}$ . Реакция (4.12) идет тем полнее, чем крупнее частицы топлива и меньше скорость газового потока.

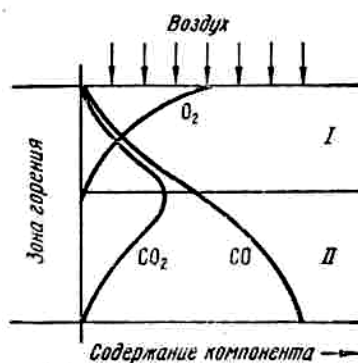


Рис. 4.8 - Динамика газообразования при слоевом сжигании топлива:

I - кислородная зона; II - восстановительная зона

#### 4.2.2 Горение твердого топлива в агломерируемом слое

Основные отличия горения топлива при агломерации от горения в других топливосжигающих устройствах состоят в следующем.

Твердое топливо агломерационной шихты воспламеняется не в атмосфере воздуха, а в газе с небольшой концентрацией кислорода - до 1-3 %. Экспериментально установлена следующая зависимость температуры воспламенения кокса от содержания кислорода в газе:

$$t_B = 934 - 161 \{\lg \text{O}_2\}, \quad (4.13)$$

которая при агломерации составляет 700-850 °С.

Горение углерода топлива в агломерируемом материале проходит в относительно небольшом по высоте слое. Для различных условий агломерации толщина зоны горения изменяется от 15 до 40 мм. Главным фактором, влияющим на толщину зоны горения, является размер частичек твердого

топлива (рис. 4.9). Для коксика фракции 0-3 мм толщина зоны горения составляет в среднем 20-30 мм.

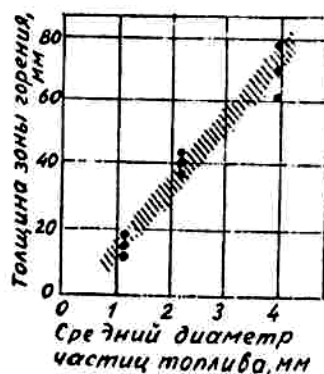


Рис. 4.9 - Зависимость толщины зоны горения от размера частиц коксовой мелочи: содержание углерода в шихте 3,5 %, скорость фильтрации, газа в слое 0,595 м/с

Причина такой "концентрации" процесса горения в ограниченном по высоте слое заключается в исключительно высокой интенсивности теплообмена между газом и шихтой. Вследствие высокой удельной поверхности (при эквивалентном диаметре комочков агломерационной шихты 1,5 мм удельная поверхность 1 см<sup>3</sup> шихты составляет не менее 35 см<sup>2</sup>) и высокой эффективной теплоемкости (с учетом затрат теплоты на испарение влаги) продукты горения очень быстро (в течение 0,01-0,02 с) охлаждаются до температур 700-800 °С, ниже которых горение углерода становится невозможным даже при наличии в газе достаточно высокой концентрации кислорода.

Горение топлива в агломерируемом слое имеет двойственный характер.

С одной стороны, из-за небольшой концентрации (3-6% по массе или 12-20 % по объему) частицы топлива разобщены негорючими материалами (руда, возврат, известняк): поэтому процесс горения топлива в слое аглошихты можно рассматривать как горение одиночных изолированных частиц топлива в потоке газа с непрерывно увеличивающимися температурой и содержанием кислорода. В момент воспламенения - при относительно низких температурах горящая частичка будет окружена газовой фазой с отношением CO:CO<sub>2</sub> примерно равным 2. В то же время на верхних горизонтах зоны горения температура поверхности коксовой частицы превышает 1600 °С и образующиеся первичные

продукты горения будут состоять преимущественно из СО, при минимальном содержании СО<sub>2</sub>.

С другой стороны, горение углерода при агломерации – это слоевой процесс. Об этом свидетельствуют непрерывное снижение количества кислорода в газе в направлении его движения по зоне горения и соответствующее увеличение в нем концентраций СО и СО<sub>2</sub>. При этом первичные продукты горения при движении в высокотемпературном слое "изменяют" свой состав в результате протекания вторичной реакции догорания СО (см. реакцию 4.12).

Учитывая, что в большинстве случаев на практике в агломерационном газе содержится значительное количество кислорода (4-8%), восстановительная зона (по отношению к углероду) при агломерации отсутствует, и поэтому реакции (4.11) и (4.12) не имеют заметного развития.

Одна из особенностей горения твердого топлива при агломерации состоит в том, что в продуктах горения одновременно присутствуют и О<sub>2</sub>, и СО. Обусловлено это разобщенностью в слое частиц топлива. В высокотемпературной зоне потоки газа с СО и О<sub>2</sub> могут проходить отдельно, по соседним каналам. По выходе из зоны горения охладившиеся молекулы СО и О<sub>2</sub>, соприкасаясь, уже не могут реагировать друг с другом.

Горение частичек топлива начинается в слое твердой шихты, а заканчивается в зоне формирования агломерата, где имеется большое количество железистых расплавов. За счёт оставшегося углерода в этой зоне протекают реакции восстановления оксидов железа.

Значительная доля мелких частиц топлива шихты в процессе окомкования закатывается внутрь гранул, что затрудняет диффузию к ним кислорода, но облегчает взаимодействие их с оксидами железа.

Наиболее сильное влияние на результаты горения топлива в агломерируемом слое оказывает концентрация углерода в шихте. По мере увеличения его концентрации количество свободного кислорода в продуктах горения уменьшается.

#### **4.2.3 Влияние некоторых факторов на состав продуктов горения твёрдого топлива в агломерационном слое**

Влияние скорости фильтрации воздуха. На рис. 4.10 приведены экспериментальные данные влияния условной скорости воздуха на состав

газовой фазы при горении коксика в слое инертного материала. С увеличением скорости фильтрации от 0,15 м/с до 0,52 м/с содержание СО в газе резко понижается с 11,0 до 7,9 %, а содержание СО<sub>2</sub> повышается с 8 до 15 %.

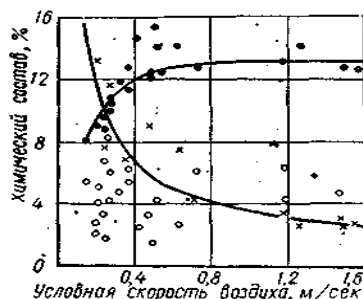


Рис. 4.10 - Влияние условной скорости воздуха на состав газовой фазы при горении коксика в слое инертного материала:

—●—●— СО<sub>2</sub>; —×—×— СО; ○ — О<sub>2</sub>

Дальнейшее увеличение скорости воздуха вызывает сравнительно небольшое уменьшение СО в газе и практически не изменяет концентрацию СО<sub>2</sub>. Особенно четко проявляется зависимость между отношением СО:СО<sub>2</sub> в газе и скоростью фильтрации. При стабильном температурном режиме уменьшение отношения СО:СО<sub>2</sub> с повышением скорости воздуха объясняется исчезновением восстановительной области зоны горения, вследствие чего первичная двуокись углерода выносится за пределы зоны горения.

Влияние относительного расхода топлива на состав газовой фазы. На рис. 4.11 приведены экспериментальные данные по влиянию удельного расхода углерода в слое инертного материала на отношение СО:СО<sub>2</sub> в продуктах горения при различных скоростях воздуха.

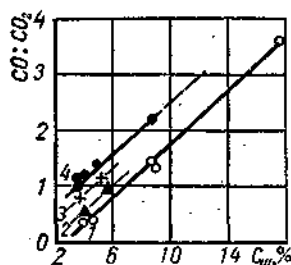


Рис. 4.11 - Влияние удельного расхода углерода на отношение СО:СО<sub>2</sub> в продуктах горения при различных скоростях воздуха:

1 — 0,53 м/с; 2 — 0,41 м/с; 3 — 0,29 м/с; 4 — 0,24 м/с

Из приведенных данных следует, что при всех значениях содержания углерода в шихте ( $C_{\text{ш}}$ ) и снижения скорости фильтрации воздуха содержание CO и отношение  $\text{CO}:\text{CO}_2$  в газе увеличивается. Зависимость между величинами  $\text{CO}:\text{CO}_2$  и  $C_{\text{ш}}$  – линейная. Увеличение отношения  $\text{CO}:\text{CO}_2$  в газе при повышении расхода твердого топлива объясняется повышенными температурами в зоне горения.

#### **4.2.4 Состав продуктов горения топлива при агломерации**

При анализе состава продуктов горения углерода при агломерации необходимо различать состав газа выходящего из-под колосников агломашины и состав продуктов горения углерода шихты. Отличие состоит в том, что отходящий агломерационный газ является продуктом одновременно протекающих процессов: горения углерода, диссоциации карбонатов, разложения паров воды, восстановления оксидов железа и последующего окисления низших оксидов железа до высшего.

Горение коксовой мелочи при агломерации протекает в узкой по высоте зоне. В зависимости от крупности топлива ее толщина может меняться в пределах от 10 (размером  $<1$  мм коксовой мелочи) до 40 мм (фракция  $<10$  мм). При работе на коксовой мелочи фракции  $<3$  мм можно считать в большинстве случаев толщину зоны горения равной 20-25 мм.

Процесс агломерации происходит при значительном избытке воздуха ( $\alpha = 1,5-2,0$ ), и часть воздуха проходит зону горения, не соприкасаясь с горящими частицами топлива. Вследствие этого при нормальном расходе коксовой мелочи выходящие из спекаемого слоя газы содержат 3-4 %  $\text{O}_2$ . Как уже отмечалось при агломерации твердое топливо горит до  $\text{CO}_2$  и CO (рис. 4.12). При нормальном расходе топлива  $\text{CO}_2:\text{CO} = 4-6$ , но может значительно снижаться с увеличением расхода углерода. Так, при 8-12 % коксовой мелочи в шихте это отношение составляет 3-2, а при производстве металлизированного агломерата при содержании в шихте до 25 % коксовой мелочи - 2-3. В условиях повышения расхода коксика возрастает потребность в кислороде и происходит повышение температуры в зоне горения, способствующее сгоранию углерода до монооксида углерода.

Анализ отходящих газов позволяет рассчитать баланс кислорода при спекании шихт различного типа. Отходящие газы содержат свободный кислород ( $\text{O}_2$ ),  $\text{CO}_2$  и CO. Если исключить вредные подсосы, то сумма

$O_2 + CO_2 + 0,5CO$  должна быть приблизительно равна 21 %, т.е. содержанию кислорода в воздухе. В действительности при спекании гематитов, мартитов, бурых железняков эта сумма составляет 23-27 %. Эта реакция объясняется тем, что углерод окисляется кислородом шихты, при восстановлении оксидов железа.

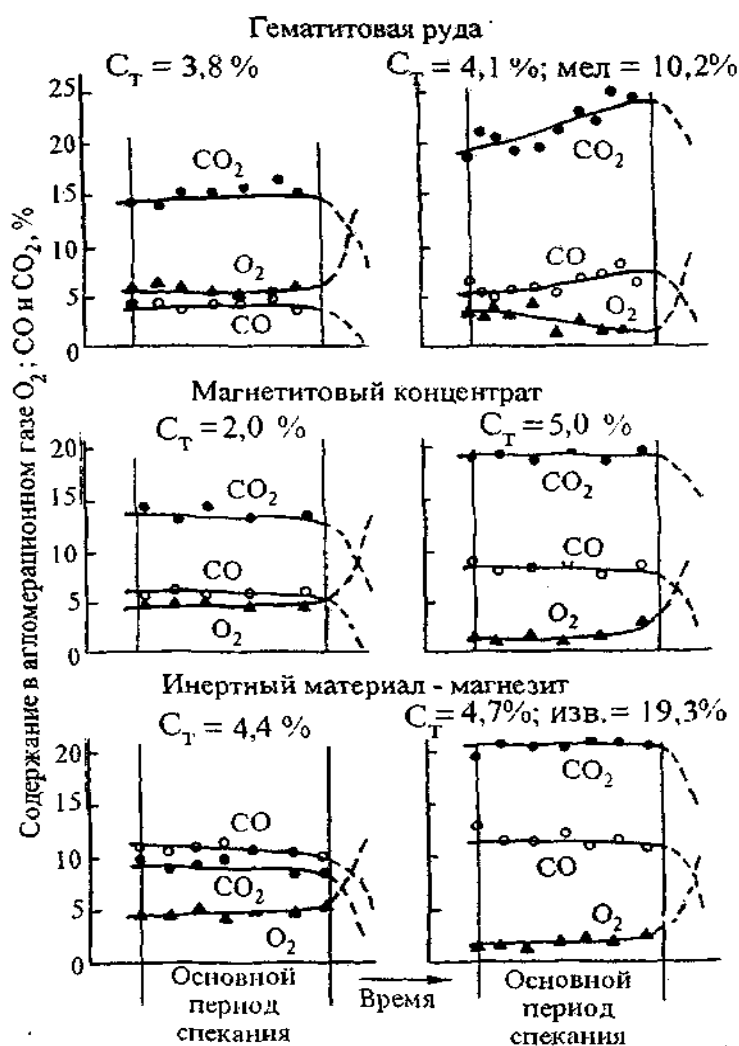


Рис. 4.12 - Составы отсасываемых из агломерируемого слоя газов в основной период спекания различных типов агломерационных шихт (по Коротичу В.И.)

В случае агломерации магнетитовых руд и концентратов с низким расходом топлива происходит частичное окисление магнетита шихты до гематита, на что затрачивается кислород воздуха, всасываемого в слой. Величина суммы  $O_2 + CO_2 + 0,5CO$  снижается при этом до 18,5-20 %. В первом случае характер агломерации восстановительный, а во втором - окислительный.

Существует два возможных режима агломерации, в каждом из которых общая скорость движения зоны высоких температур лимитируется различными факторами. При спекании со средним и высоким расходами (в среднем  $>6\%$  коксовой мелочи в шихте) общая скорость движения зоны горения определяется исключительно скоростью горения частиц коксовой мелочи, которая в свою очередь зависит главным образом от количества кислорода, подводимого в единицу времени к зоне горения твердого топлива. В этом режиме частицы коксовой мелочи, расположенные под зоной горения, не горят, так как зона горения поглощает почти весь кислород воздуха, просасываемого через слой. Из-за нехватки кислорода эти коксовые частицы не могут гореть даже в том случае, если они раскалены до температуры, превышающей температуру их воспламенения.

При агломерации с низким расходом коксовой мелочи ( $<6\%$ ) общая скорость движения зоны высоких температур определяется скоростью теплообмена под зоной горения. При этом частицы коксовой мелочи под зоной горения получают достаточное количество кислорода, но не горят, так как не нагреты до температуры воспламенения.

На рис. 4.13 приведена характерная форма температурных кривых при агломерации. Под зоной горения твердого топлива (нижняя ступень теплообмена) отходящие газы проходят между комками сырой шихты с большой кажущейся теплоемкостью. При огромной поверхности теплообмена в этих условиях отходящие газы на пути в 25-40 мм охлаждаются до 40-60 °С. Таким образом, теплообмен в нижней ступени оказывается полностью завершенным. Лишь в конце спекания, когда зона горения твердого топлива подходит к постели, т.е. когда не остается сырой шихты, температура отходящих газов под колосниковой решеткой начинает быстро возрастать.

Последующее падение температуры отходящих газов под решеткой свидетельствует о прекращении горения углерода и служит сигналом к окончанию спекания. Регулируя скорость движения паллет, можно с помощью автоматически действующей системы обеспечить постоянное положение температурного максимума по длине ленты (например, на последней или предпоследней вакуум-камерах), что предотвращает недопек шихты.



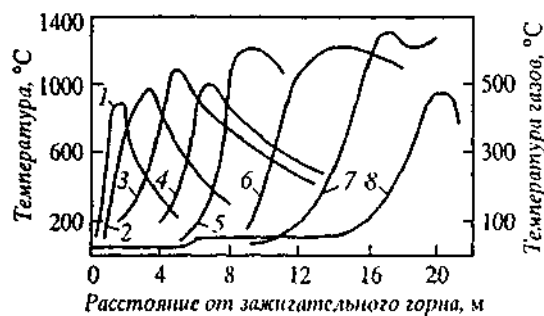


Рис. 4.13 - Температура различных слоев шихты на агломерационной ленте площадью спекания  $50 \text{ м}^2$  (по Вегману Е.Ф.). Глубина слоев от поверхности шихты, мм: 1 – 10; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100; 6 – 150; 7 – 180; 8 – температура отходящих газов по длине ленты

Выше зоны горения (верхняя ступень теплообмена) всасываемый в слой воздух нагревается готовым агломератом. Воздух вносит это так называемую «регенерированную» теплоту в зону горения, подогреваясь до  $200\text{--}900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  в зависимости от толщины слоя готового агломерата. После зажигания, когда слой агломерата еще тонок, воздух почти не подогревается, регенерация теплоты отсутствует. Как показали расчеты и эксперименты, при последующем опускании зоны горения твердого топлива роль регенерированной теплоты в тепловом балансе зоны горения возрастает. При толщине слоя готового агломерата  $180\text{--}200 \text{ мм}$  и более регенерированная теплота составляет до  $50\text{--}55 \%$  общего прихода теплоты в зоне горения. Следствием этого при одинаковом содержании коксовой мелочи по высоте спекаемого слоя является значительное повышение температуры в зоне горения твердого топлива по мере её движения к колосниковой решетке (рис. 4.14).

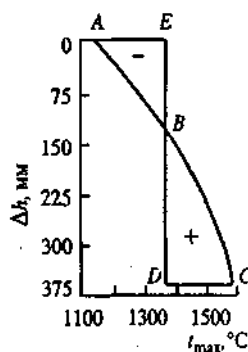


Рис. 4.14 - Схематическая диаграмма изменения максимальных температур  $t_{max}$  по высоте спекаемого слоя  $\Delta h$  при движении зоны горения сверху вниз (ABC) и оптимальный температурный режим (EBD) (по Шурхалу В.А.)

Регенерация теплоты значительно повышает тепловой к.п.д. агломерации, снижает расход коксовой мелочи и улучшает качество агломерата. С этой точки зрения выгодно спекать шихту, если это позволяет ее газопроницаемость, в высоком слое (до 450-500 мм). Уровень регенерации теплоты, приход теплоты в средних и нижних горизонтах спекаемого слоя будет при этом особенно высок, что обеспечит получение качественного агломерата при минимальном расходе кокса.

Поскольку поверхность пор пирога агломерата не столь велика, как поверхность комков шихты, теплообмен в верхней ступени оказывается незавершенным. Средняя температура пирога агломерата на сходе с ленты близка к 600 °С. Окончательное его охлаждение ведут на специальных охладителях после дробления и отделения возврата. Температура агломерационного процесса растет с увеличением расхода твердого топлива на спекание, но он зависит также и от теплотребности шихты. Кроме того, температура в зоне горения меняется, при движении этой зоны к колосниковой решетке. На рис. 4.14 кривая *ABC* показывает реальное распределение температур по высоте спекаемого слоя. В верхней части слоя из-за отсутствия регенерации теплоты ощущается его нехватка. Температура в зоне горения здесь низка, прочность агломерата неудовлетворительна. В нижней части слоя температуры настолько высоки и приход теплоты так велик, что получается переоплавленный агломерат, прочность которого высока, а восстановимость понижена. Для получения пирога агломерата с одинаковыми оптимальными свойствами желательно иметь одинаковые температуры в зоне горения в течение всего процесса спекания (1250-1350 °С) (см. рис. 4.14, кривая *EBD*). Для выхода на этот режим спекания необходимо устранить нехватку тепла и низкие температуры ( $\Delta AEB$ ), а также избыток теплоты и слишком высокие температуры ( $\Delta BCD$ ).

Вторую из поставленных задач решают методом двухслойного спекания шихт. По этому методу на ленту двумя питателями последовательно укладывают две шихты, из которых нижняя содержит на 1-1,5 % коксовой мелочи меньше, чем верхняя. После зажигания шихты зона горения движется последовательно через два слоя. В связи с уменьшением расхода углерода в нижнем слое шихты температура и приход теплоты снижаются здесь до нормального уровня (устранение  $\Delta BCD$ ), а изменение температур в зоне горения описывается ломаной линией *ABC*.

При укладке агломерационной шихты на аглоленту происходит сегрегация шихты по содержанию углерода и крупности. Более легкая коксовая мелочь в большой мере концентрируется в средних и верхних горизонтах спекаемого слоя. Содержание углерода в зоне шихты, прилегающей к колосниковой решетке, оказывается пониженным, что позволяет в какой-то мере приблизиться к идеальному распределению температур при спекании. Таким образом, сегрегация шихты при укладке на агломерационную ленту в определенных пределах является желательной и должна учитываться при обработке оптимального теплового режима агломерации.

Нехватку регенерируемой теплоты в верхней части спекаемого слоя (*ΔАЕВ*) можно компенсировать подачей к слою нагретого воздуха.

С теплотехнической точки зрения всякий дополнительный подвод теплоты в верхние слои целесообразен только в начальной стадии процесса. Когда сверху образуется слой агломерата достаточной толщины, то он успешно выполняет роль теплообменника, обеспечивая необходимый подогрев воздуха для горения углерода нижележащих слоев шихты.

Подачу нагретого воздуха к слою осуществляют путем установки за зажигательным горном над лентой дополнительных газовых горелок, которые нагревают воздух перед входом в спекаемый слой до 1000-1100 °С. Такая технология позволяет, с одной стороны, увеличить приход теплоты в верхних зонах спекаемого слоя, перейти к температурной кривой *ЕВС* (см. рис. 4.14) улучшить качество агломерата, т.е. снизить количество возврата, что могло бы увеличить производительность установки. Но, с другой стороны, газовые горелки требуют значительного количества кислорода воздуха, в связи с тем, что концентрация кислорода во всасываемом в слой газе уменьшается и горение коксовой мелочи в слое замедляется.

В зону дополнительного обогрева целесообразно в данном случае вводить кислород или сжатый воздух. При использовании дополнительных газовых горелок, установленных над первой третью длины ленты, удастся сохранить производительность машины на постоянном уровне, значительно улучшая качество спека. Резкое увеличение расхода газа на горелки позволяет заменить до 25 % твердого топлива газообразным, что представляет большой практический интерес.

В производственных условиях от 60 до 90 % всего прихода теплоты связано с горением углерода в  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , а также с горением сульфидов.

Зажигательным горном и дополнительными газовыми горелками слою поставляется 7-15 % теплоты; 1-3 % теплоты вводится нагретой перед спеканием до 50-70 °С шихтой и 1-5 % тепла выделяется в процессе экзотермических реакций между твердыми компонентами шихты. От 20 до 40 % расхода теплоты составляет энтальпия готового пирога агломерата. На тепловые потери приходится 7-10 %, остальное тепло расходуется на эндотермические процессы. Тепловой к.п.д. процесса агломерации близок к 75-80 %.

### **4.3 Разложение гидратных и карбонатных соединений**

В состав агломерационной шихты входит гигроскопическая, гидратная влага, которая вносится компонентами шихты и карбонаты кальция, магния, железа. Испарение гигроскопической влаги шихты при агломерации происходит в зоне сушки и подогрева шихты толщиной 30 мм со скоростью 30-35 г/(м<sup>2</sup>·с).

#### **4.3.1 Разложение гидратных соединений**

В некоторых случаях компоненты агломерационной шихты содержат воду в «твердом состоянии» - в виде гидратов окиси железа или минералов пустой породы. Эта влага связана с материалами значительно прочнее, чем гигроскопическая и адсорбционная.

Различные гидрооксиды железа начинают разлагаться в интервале температур 80-300 °С; заканчивается этот процесс при 500-600 °С в зоне подогрева шихты. Некоторые минералы пустой породы: тюрингит  $8\text{FeO} \cdot 4(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , каолинит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  удерживают гидратную влагу до 800-1000 °С. Этот процесс заканчивается в зоне максимальных температур, где протекает реакция взаимодействия углерода с парами воды с большой затратой теплоты ( $\sim 4200$  кДж/кг  $\text{H}_2\text{O}_{\text{гидр}}$ ).

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что большая часть гидратной влаги (80-90 %) удаляется в зонах сушки и интенсивного нагрева. Однако если влага содержится в крупных кусочках руды, то выделение гидратной влаги из внутренних участков таких кусочков происходит в период, когда основная масса шихты прогрелась до высоких температур (выше 1000°С), т.е. в зоне формирования агломерата.

Наличие в агломерационной шихте значительных количеств гидратных соединений ухудшает показатели процесса агломерации: снижаются температуры в зонах интенсивного нагрева и формирования агломерата, увеличивается удельный расход воздуха на процесс. Первое объясняется значительными затратами теплоты на разложение гидратов, которые почти в два раза выше, чем при испарении обычной воды (~ 4000 Дж/г воды); второе обусловлено возрастанием начального влагосодержания газа поступающего в зону сушки.

Портландит ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) начинает диссоциировать при 450 °С. Этот процесс сопровождается разупрочнением комочков шихты в зонах сушки и подогрева, что ухудшает газопроницаемость агломерационного слоя.

#### 4.3.2 Диссоциация карбонатов

Термодинамические условия разложения карбонатов и образования химических соединений. Основным флюсующим компонентом при спекании железных руд и концентратов является известняк, содержание которого в шихте может достигать 10 % и более. В последнее время многие доменные печи работают на шлаках с повышенным содержанием магния. С этой целью в шихту вводят доломитизированный известняк. Кроме того, в рудах ряда месторождений содержатся карбонаты железа и марганца.

Таким образом, в компонентах агломерационной шихты могут находиться  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ .

При агломерации сидеритовых ( $\text{FeCO}_3$ ) и родохрозитовых ( $\text{MnCO}_3$ ) руд реакции диссоциации завершаются в зоне максимальных температур.

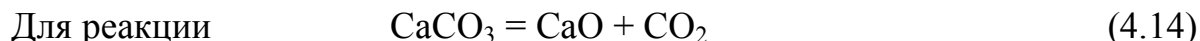
Химическая прочность того или иного карбоната характеризуется упругостью его диссоциации (равновесным давлением  $\text{CO}_2$ ) при данной температуре. Константы равновесия реакций диссоциации подчиняются уравнению  $K_P = p_{\text{CO}_2}$ .

Тепловые эффекты диссоциации некоторых карбонатов ( $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ;  $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ ;  $\text{MnCO}_3 = \text{MnO} + \text{CO}_2$ ;  $\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$ ) приведены ниже:

Карбонат.....	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{MnCO}_3$	$\text{FeCO}_3$
$\Delta H$ , МДж/(кг·моль).....	177,8	117,5	116,6	88,0
$Q$ , кДж/кг.....	1778	1395	1015	758

Из этих данных и из рис. 4.15 следует, что наиболее прочным является карбонат кальция. Поэтому дальнейший анализ дан только для него, тем более что  $\text{CaCO}_3$  представляет обычно главную часть карбонатов агломерационной шихты.

О прочности карбоната можно судить также по изменению изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta Z$ ).



стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала определяется уравнением

$$\Delta Z_a^0 = 170\,930 - 144,5 T \text{ кДж/кг·моль.} \quad (4.15)$$

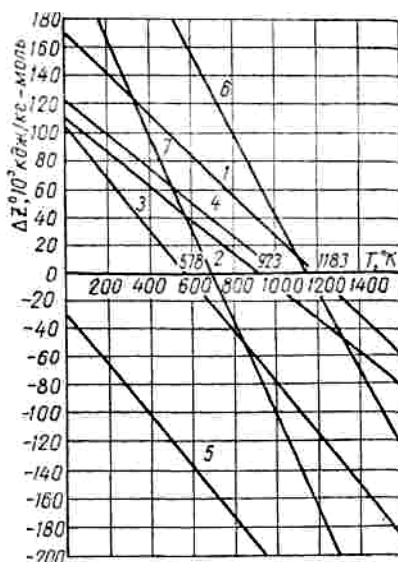


Рис. 4.15 - Стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta Z^0$  в зависимости от температуры для реакций:

- 1 -  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ; 2 -  $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ ; 3 -  $\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$ ;  
 4 -  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$ ; 5 -  $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ ;  
 6 -  $2\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$ ; 7 -  $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$

Если считать, что  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$  являются чистыми кристаллическими фазами, то константа равновесия реакции (4.14)

$$K_P = P_{\text{CO}_2}, \quad (4.16)$$

причем  $P_{\text{CO}_2}$ , является функцией только температуры. Эта зависимость описывается уравнением

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -\frac{8920}{T} + 7,54, \quad (4.17)$$

которое довольно точно воспроизводит экспериментальные данные.

Стандартные изменения изобарно-изотермического потенциала реакций



описываются уравнениями

$$\Delta Z_{\text{с}}^0 = 110\,830 - 120,2\,T \text{ кДж/кг}\cdot\text{моль}; \quad (4.20)$$

$$\Delta Z_{\text{с}}^0 = 104\,000 - 180,4\,T \text{ кДж/кг}\cdot\text{моль}. \quad (4.21)$$

Отсюда получаем для упругостей диссоциации

$$\lg(P_{\text{CO}_2})_{\text{MgCO}_3} = -\frac{5785}{T} + 6,27; \quad (4.22)$$

$$\lg(P_{\text{CO}_2})_{\text{FeCO}_3} = -\frac{5430}{T} + 9,41. \quad (4.23)$$

Разложение доломита протекает по двухступенчатой схеме, которую упрощенно можно представить в следующем виде:



Так как образование доломита из двух карбонатов сопровождается понижением  $\Delta Z^\circ$ , то первая ступень его разложения осуществляется труднее, чем диссоциация простого магнезита, и протекает при более высоких температурах.

Из-за отсутствия данных об энтропии доломита уравнение для расчета  $\Delta Z^\circ$  может быть получено из (4.20) путем корректировки величины его первого члена на теплоту образования доломита ( $\Delta H_{298}^0 = -11890 \text{ кДж/кг}\cdot\text{моль}$ ), т.е.

$$\Delta Z_{\text{с}}^0 = 122\,720 - 120,2\,T \text{ кДж/кг}\cdot\text{моль}. \quad (4.25)$$

Откуда

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -\frac{6405}{T} + 6,27. \quad (4.26)$$

Вторая ступень диссоциации доломита протекает аналогично реакции (4.14). Сопоставление химической прочности карбонатов приведено на рис. 4.16.

Для суждения о ходе реакции (4.14) в условиях агломерационного слоя сопоставим изменение упругости диссоциации карбоната кальция  $P_{\text{CO}_2}$  в зависимости от температуры, описываемое уравнением (4.17) (кривая 1, рис. 4.16), с фактическим парциальным давлением двуокиси углерода  $p_{\text{CO}_2}$  образующейся в слое в процессе спекания (прямая 2) и общим давлением газа  $P_{\text{общ}}$  (прямая 3).

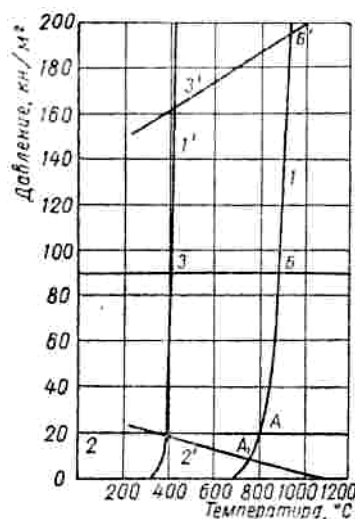


Рис. 4.16 - Изменение равновесных парциальных давлений двуокси углерода для реакций  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  (1) и  $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$  (1'), фактического парциального давления двуокси углерода (2 и 2') и общего давления газа (3 и 3') в зависимости от температуры:

2 и 3 — для условий агломерационного процесса; 2' и 3' — для условий доменного процесса

Рассмотрим элементарный слой  $n$ , расположенный на некотором расстоянии от колосниковой решетки. Когда горение топлива протекает в вышележащих слоях, то при спекании шихт содержание  $\text{CO}_2$  в газе, отсосанном из слоя  $n$ , в зависимости от удельного расхода топлива и флюса и колеблется в пределах от 16,2 до 23,6 %, чему при  $P_{\text{общ}} \approx 90 \text{ кН/м}^2$  отвечает парциальное давление двуокси углерода, равное 16,4-24,0 кН/м<sup>2</sup> или в среднем  $\approx 20 \text{ кН/м}^2$  (по А.А. Сигову).

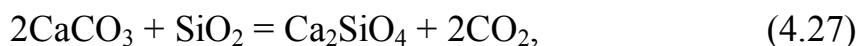
При приближении зоны горения шихта данного слоя быстро разогревается и упругость диссоциации карбоната кальция резко возрастает при незначительном изменении парциального давления двуокси углерода. Возникает условие  $P_{\text{CO}_2} \approx p_{\text{CO}_2}$ , необходимое для начала диссоциации  $\text{CaCO}_3$ . Дальше процесс ускоряется по мере повышения температуры, но вскоре горение в данном слое заканчивается и через слой начинает просасываться воздух ( $p_{\text{CO}_2}$  почти равно нулю). На короткое время создается особенно большая разность  $P_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2}$ . Однако по мере охлаждения агломерата  $P_{\text{CO}_2}$  уменьшается и естественно диссоциация  $\text{CaCO}_3$  прекращается. Таким образом, при агломерации разложение  $\text{CaCO}_3$  в основном происходит при температурах



выше 800 °С, т.е. в период, когда в газовой фазе  $p_{CO_2} \approx 20 \text{ кН/м}^2$ , однако остатки  $\text{CaCO}_3$  (особенно при крупном дроблении) могут разлагаться в период охлаждения агломерата, т. е. в атмосфере воздуха. В связи с тем, что процесс формирования агломерата к этому моменту в основном уже закончился, образовавшаяся  $\text{CaO}$  не усваивается остывающим расплавом и остается в виде отдельных включений.

Существенно улучшает термодинамические условия диссоциации карбонатов присутствие в агломерационной шихте  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые снижают активность  $\text{CaO}$  путем образования силикатов и ферритов кальция:  $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$ ;  $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ .

Термодинамический анализ реакций в системе  $\text{CaCO}_3$  -  $\text{SiO}_2$  показал, что при температурах агломерационного процесса наиболее вероятной является реакция



для которой зависимость  $\Delta Z^\circ = f(T)$

$$\Delta Z_{\text{жс}}^\circ = 230\,840 - 335,6 T \text{ кДж/кг} \cdot \text{моль}. \quad (4.28)$$

Находим температуру, отвечающую точке пересечения прямых 5 и 7 рис. 4.15. При температурах ниже 1310 °С термодинамически более вероятным является образование однокальциевого феррита.

Изменение константы равновесия реакции (4.27) от температуры

$$\lg K_p = \lg P_{CO_2} = -\frac{12115}{T} + 17,61. \quad (4.29)$$

Нанесем зависимость  $P_{CO_2} = f(T)$  на диаграмму рис. 4.16 (кривая 1').

Видно, что эта кривая резко сдвинута влево по сравнению с кривой 1, что хорошо иллюстрирует значительное улучшение условий диссоциации  $\text{CaCO}_3$  в присутствии  $\text{SiO}_2$ .

Кинетика разложения карбонатов при агломерации. Быстрое протекание реакции диссоциации  $\text{CaCO}_3$  объясняется большой измельченностью карбоната, высокой температурой слоя и большой скоростью просасываемого газа. В условиях агломерационного процесса удаление  $\text{CO}_2$  с внешней поверхности зерен  $\text{CaCO}_3$  осуществляется газовым потоком с малым значением  $p_{CO_2}$ . Чем больше скорость  $v$  газа, тем лучше смывается с поверхности газообразный продукт диссоциации, однако после достижения

предельной скорости, дальнейшее ее увеличение уже не ускоряет процесса диссоциации.

На агломашине скорость газа (при нормальных условиях) составляет 0,5-0,8 м/с, т.е. во много раз превышает предельную скорость 0,08 м/с. Исходя из этого сопоставления можно сделать заключение о том, что внешняя диффузия не может лимитировать процесс диссоциации  $\text{CaCO}_3$  при агломерации.

Весьма малые размеры зерен  $\text{CaCO}_3$  и большие скорости газового потока значительно облегчают и внутреннюю диффузию. Процесс разложения  $\text{CaCO}_3$  мог бы задерживаться возникновением на зерне пленки  $\text{CaO}$ , однако при агломерации тормозящая возможность и этого фактора исключается, поскольку образующаяся  $\text{CaO}$  сразу реагирует с массой остальной шихты. В таких условиях можно считать, что процесс диссоциации  $\text{CaCO}_3$  в агломерационном слое в основном протекает в кинетической области, подчиняясь закономерности

$$K_v = K_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (4.30)$$

где  $K_v$  - константа скорости реакции;  $K_0$  - коэффициент пропорциональности;  $E$  - энергия активации разложения карбоната.

Путем экспериментального изучения диссоциации карбонатов в вакууме установлено, что для  $\text{CaCO}_3$  энергия активации составляет 168000 кДж/кг·моль. Влияние температуры на скорость диссоциации  $\text{CaCO}_3$  в условиях вакуума характеризуется экспоненциальным множителем  $e^{\frac{168000}{RT}}$ , который свидетельствует о весьма большой зависимости скорости разложения  $\text{CaCO}_3$  от температуры.

Рассмотрим условия диссоциации карбонатов при спекании офлюсованных шихт. На рис. 4.17 схематически показано изменение парциального давления углекислоты ( $p_{\text{CO}_2}$ ) в газовой фазе, просасываемой через слой шихты, расположенный вблизи постели. Очевидно, что здесь условия для разложения карбонатов оказываются лучшими, чем в любой другой точке спекаемого слоя шихты. Общее давление газов ( $p_{\text{общ}}$ ) условно принято постоянным (0,9 атм). Изменение температуры в слое с течением времени нанесено на диаграмму на основании опытных данных, полученных при исследовании хода процесса спекания офлюсованной шихты из криворожских железных руд.

На диаграмме пунктиром показана предположительная концентрация  $\text{CO}_2$  в зоне горения. В координатах давление — температура в слое (время течения процесса) построены также кривые изменения упругостей диссоциации  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  с ростом температуры. Совмещение всех перечисленных кривых в одних координатах позволяет установить температуру начала диссоциации и температуру химического кипения.

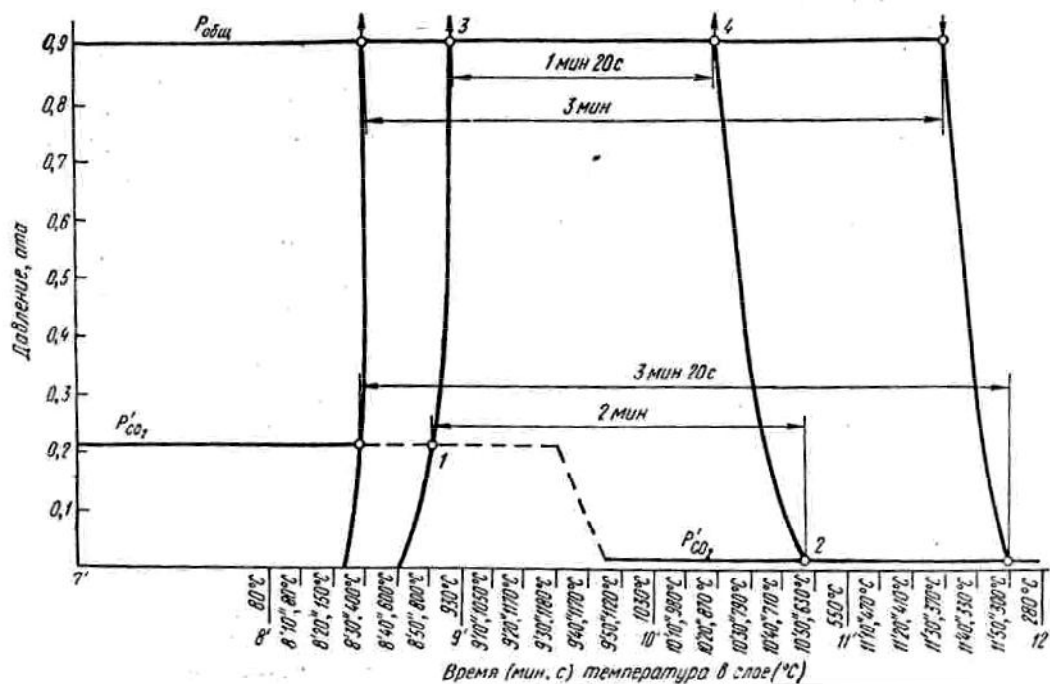


Рис. 4.17 - Схематическая диаграмма к определению возможной продолжительности процесса разложения карбонатов при спекании офлюсованной шихты (по А.А. Сигову)

При подогреве шихты отходящими из зоны горения газами условие  $p_{\text{CO}_2(\text{CaCO}_3)} = p'_{\text{CO}_2}$  выполняется только при температуре слоя шихты в  $800^\circ\text{C}$  (точка 1). При  $900^\circ\text{C}$  начинается химическое кипение известняка (в точке 3  $p_{\text{CO}_2(\text{CaCO}_3)} > p_{\text{общ}}$ ). После того как зона горения прошла через рассматриваемый слой шихты, температура в нем начинает понижаться. Темп понижения температуры, однако, оказывается гораздо меньшим, чем темп нагрева шихты при приближении зоны горения. Падение температуры вызывает резкое уменьшение  $p_{\text{CO}_2}$ . В точке 4 прекращается химическое кипение, а в точке 2 процесс диссоциации  $\text{CaCO}_3$  полностью заканчивается (к этому времени через

слой уже просасывается воздух с незначительным содержанием  $\text{CO}_2$ ). Таким образом, в рассматриваемом случае процесс диссоциации  $\text{CaCO}_3$  длится не более 2 мин. Особенно активно он протекает только 1 мин 20 с.

Из-за большой упругости диссоциации сидерита время разложения увеличивается до 3 мин 20 с и период химического кипения достигает почти 3 мин.  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$  имеют упругости диссоциации меньшие, чем  $\text{FeCO}_3$ , но большие, чем  $\text{CaCO}_3$ . Соответствующие кривые, расположились бы на диаграмме в промежуточной области между кривыми упругостями диссоциации  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{FeCO}_3$ .

#### **4.4 Теплообмен в слое спекаемой агломерационной шихты**

При агломерации железных руд процессы нагрева шихты, горения топлива, разложения гидратов и карбонатов, окисления и восстановления оксидов, образования агломерата протекают в небольшой по высоте части слоя активной зоне.

При спекании методом просасывания активная зона непрерывно перемещается в направлении колосниковой решетки. В каждом элементарном слое нагрев шихты происходит как за счет теплопередачи от вышележащих слоев (главным образом конвекцией, но с участием излучения и теплопроводности), так и за счет теплоты, выделяющейся при горении частиц твердого топлива данного элементарного слоя. Теплота, аккумулированная в данном слое, расходуется на нагрев и оплавление частичек шихты, а также на протекание эндотермических реакций (разложение гидратов и карбонатов, восстановление окислов и др.).

По окончании горения топлива и образования агломерата начинается охлаждение последнего. При этом тепло передается проходящему воздуху, а также частично (излучением и теплопроводностью) шихте нижележащего элементарного слоя. При агломерации четко различимы две основные ступени теплообмена: верхняя - между горячим агломератом и воздухом и нижняя - между газовой фазой и шихтой.

Обе ступени теплообмена связаны активной зоной - зоной горения твердого топлива. Температура газа, входящего в зону горения, зависит от теплообмена в верхней ступени. Температура выходящего из зоны горения газа зависит не только от теплообмена в верхней ступени, но также от теплоты

сгорания топлива и является величиной переменной. На рис. 4.18 показано распределение температуры материала в слое кусочков хромомagnesита крупностью 3-5 мм без топлива (а) и с топливом (б) при содержании углерода 2,5 % и расходе воздуха  $1,33 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , построенное по термограммам (рис. 4.19).

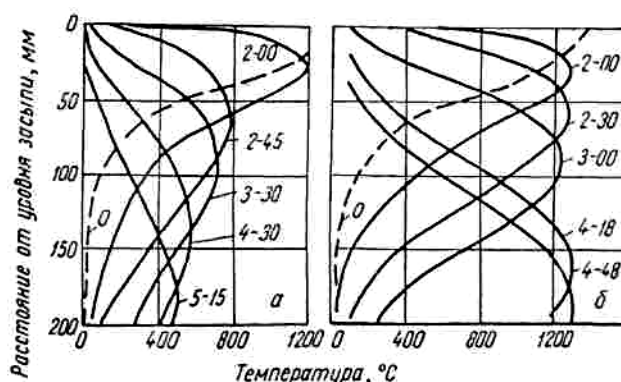


Рис. 4.18 - Распределение температур в слое хромомagnesита (цифрами у кривых обозначено время от конца периода зажигания, мин-с)

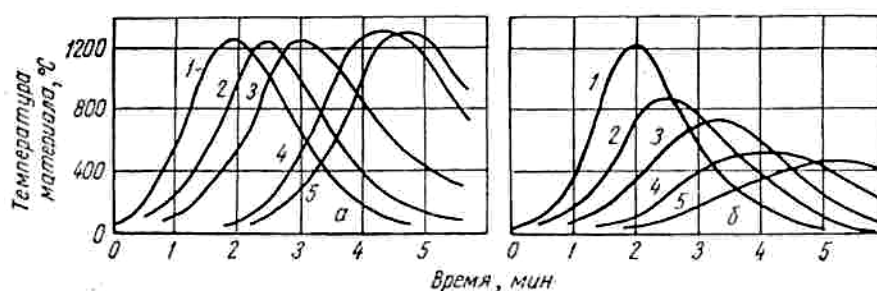


Рис. 4.19 - Термограммы процессов нагрева и охлаждения сухого хромомagnesита; термопары были установлены от поверхности засыпки на расстояниях: 1 - 28 мм; 2 - 63 мм; 3 - 97 мм; 4 - 164 мм; 5 - 194 мм

Пунктирная кривая соответствует распределению температур по окончании нагрева слоя горячим газом из горна. В пределах слоя толщиной 200 мм к концу нагрева теплообмен завершен, так как температура газа, выходящего из нижних горизонтов слоя, равна начальной температуре материала. При перемещении теплоты через слой в результате просасывания воздуха в последующие промежутки времени максимальная температура в варианте (а) не может оставаться на начальном уровне, так как на каждом этапе часть теплоты удерживается материалом, а часть уносится газом. При добавке твердого углерода к инертному материалу могут быть сохранены максимальные температуры на начальном уровне вследствие добавления

теплоты сгорания углерода. Таким образом, в нагреве каждого элемента слоя всегда участвует не только теплота сгорания углерода, но и значительная часть теплоты, усвоенной материалом в начальный период нагрева (при зажигании), и теплоты, выделившейся при горении углерода в предыдущих элементах слоя.

Если слой шихты условно разбить на элементы толщиной  $\Delta h$ , то для каждого из них можно выразить общую энтальпию следующим равенством:

$$Q_n = [\bar{c}_r m_{ш} + \bar{c}_m (1 - m_{ш})] \Delta h \alpha_n. \quad (4.31)$$

Через каждый данный элемент слоя шихты площадью спекания  $\omega$  в единицу времени просасывается  $V$  газа (движущегося со скоростью  $w_0$ ):

$$V_r = \omega w_0, \quad (4.32)$$

приносящего из предыдущего элемента слоя количество теплоты

$$Q' = \bar{c}_r t_{n-1} \omega w_0. \quad (4.33)$$

За данный промежуток времени часть теплоты из рассматриваемого элемента уносится газом в следующий элемент. Результирующий приход теплоты в данный элемент равен разности между количеством теплоты, принесенным газом из предыдущего элемента, и теплотой, унесенной из него газом, уходящим в следующий элемент:

$$\frac{\Delta Q_n}{\Delta \tau} = Q_{t_{n-1}} - Q_{t_n}. \quad (4.34)$$

Изменение температуры рассматриваемого элемента за отрезок времени  $\Delta t$  определим из уравнения

$$[\bar{c}_r m_{ш} + \bar{c}_m (1 - m_{ш})] \Delta h \omega \Delta t = \bar{c}_r \omega w_0 (t_{n-1} - t_n) \Delta \tau, \quad (4.35)$$

или, сократив  $\omega$  и переписав уравнение (4.35) в ином виде, получим

$$\frac{\bar{c}_r m_{ш} + \bar{c}_m (1 - m_{ш})}{\bar{c}_r w_0} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta \tau} = \frac{t_{n-1} - t_n}{\Delta h}. \quad (4.36)$$

Правая часть выражения (4.36) представляет собой градиент температуры в направлении потока ( $\text{град} \cdot \text{мм}^{-1}$ ); второй множитель левой части выражает скорость нагрева элемента ( $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$ ), а первый - обратную величину скорости движения политермической поверхности ( $\text{мин} \cdot \text{мм}^{-1}$ ). Таким образом, выражение

$$u_{T.H} = \frac{\bar{c}_r w_{0,r}}{\bar{c}_r m_{ш} + \bar{c}_m (1 - m_{ш})}, \quad (4.37)$$

представляет скорость движения фронта теплопередачи нижней ступени теплообмена.

Для верхней ступени теплообмена, по аналогии с выражением (4.37), получим

$$u_{T.B} = \frac{\overline{c_B w_{0,B}}}{\overline{c_B m_a + c_a (1 - m_a)}}. \quad (4.38)$$

В реальных условиях агломерационного процесса должно соблюдаться неравенство

$$u_{T.H} > u_{T.B}, \quad (4.39)$$

или

$$\frac{\overline{c_G w_{0,G}}}{\overline{c_G m_{III} + c_M (1 - m_{III})}} > \frac{\overline{c_B w_{0,B}}}{\overline{c_B m_a + c_a (1 - m_a)}}. \quad (4.40)$$

Неравенство (4.40) обусловлено следующими причинами:

- 1) теплоемкость газов, покидающих зону горения, больше теплоемкости воздуха в связи с появлением трехатомного газа  $\text{CO}_2$  вместо двухатомного  $\text{O}_2$ ;
- 2) количество просасываемых через шихту газов больше по сравнению с количеством просасываемого через агломерат воздуха в связи выделением (в зоне высоких температур) летучих, появлением продукта неполного сгорания углерода (CO) и протеканием реакций восстановления оксидов железа.

На основе выражений (4.37) и (4.38) можно предполагать, что, например, добавка 2,5 % твердого топлива (по углероду) к шихтовым материалам, увеличивающая при прочих равных условиях порозность шихты, должна благоприятствовать повышению скорости движения фронта теплопередачи нижней ступени теплообмена. Экспериментальная проверка этого предположения на инертных материалах, выполненная Г.М. Майзелем, дает положительные результаты, что видно из табл. 4.1.

Особенно заметное повышение скорости перемещения максимума температур наблюдали при расходе воздуха  $0,757 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

При других более высоких расходах воздуха зависимость скорости движения максимума температур от расхода топлива менее ощутима, но в общем носит тот же характер. Отмеченное явление связано также с изменением соотношения теплоемкостей шихты и газов, так как объемные теплоемкости слоя и газа изменяются с расходом топлива.

Таблица 4.1

Влияние расхода топлива, расхода воздуха и крупности инертных материалов (зерен хромагнетита) на скорость перемещения максимума температур в направлении потока газа (по Г.М. Майзелю)

Расход углерода, %	Скорость перемещения максимума температур в направлении потока газа (мм/мин) при размерах зерен, мм			Расход углерода, %	Скорость перемещения максимума температур в направлении потока газа (мм/мин) при размерах зерен, мм			Расход углерода, %	Скорость перемещения максимума температур в направлении потока газа (мм/мин) при размерах зерен, мм		
	1,68-0,84	5-3	8-5		1,68-0,84	5-3	8-5		1,68-0,84	5-3	8-5
Расход воздуха 0,757 м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·с)				Расход воздуха 1,08 м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·с)				Расход воздуха 1,32 м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·с)			
0,0	18,5	27,2	34,0	0,0	27,0	38,8	43,0	0,0	-	44,5	52,6
0,5	18,8	27,2	35,0	0,5	29,0	41,8	45,0	0,5	-	49,5	54,5
1,1	24,0	34,0	38,0	1,1	30,2	45,3	51,0	1,1	-	49,5	54,5
1,5	28,0	34,8	38,2	1,5	30,4	43,7	-	1,5	-	49,5	59,0
2,5	-	41,0	45,3	2,5	30,8	46,0	-	2,5	-	59,0	-

В частности увеличение содержания горючего до 2,5 % (по углероду) в шихте (в сравнении с бестопливым слоем материала) приводит к снижению средней объемной теплоемкости шихты при 1200 °С с 2010 до 1870 кДж/(м<sup>3</sup>·град), т. е. примерно на 6,5 %. При тех же условиях объемная теплоемкость газа (в сравнении с воздухом) увеличивается примерно на 8 % вследствие замены части кислорода воздуха углекислым газом. Если рассматривать скорость спекания  $u_c$  как скорость движения максимума температур, зависящую от  $\bar{c}_g, \bar{c}_ш$  и  $m_{ш}$  в соответствии с выражением, представляющим полусумму  $u_{Т.Н}$  и  $u_{Т.В}$ , т.е.

$$u_c = \frac{1}{2}(u_{Т.Н} + u_{Т.В}), \quad (4.41)$$

то окажется, что ее увеличение при указанной добавке к инертному материалу (хромагнетиту) будет составлять около 7,8 %.

Таким образом, причины возрастания скорости движения максимума температур, наблюдаемого не только с увеличением размера зерен материалов, но и с повышением расхода горючего для шихт, крупность которых остается постоянной, одинаковые и связаны с теплофизической характеристикой системы. Так как в опытах с переходом на большую крупность и больший расход горючего насыпная масса материалов уменьшалась, то скорость



перемещения максимума температур должна была возрастать, что и наблюдали в действительности (см. табл. 4.1). Увеличение вертикальной скорости спекания в результате понижения объемной теплоемкости шихты при прочих равных условиях не должно приводить к повышению производительности агломерационных установок, так как количество агломерата, получаемого в единицу времени, остается постоянным. Отмеченное явление оказывает благоприятное влияние на глубину прогрева шихты в период зажигания, что в какой-то степени может быть использовано для управления процессом.

Если скорость перемещения фронта теплопередачи, а вместе с ним и нижней границы зоны горения, определяется условиями теплообмена, на которые технолог влиять практически не в состоянии, то верхняя граница зоны горения определяется скоростью выгорания частиц топлива. А этот процесс поддается регулированию. В том случае, когда зона горения имеет слишком большую высоту, нужно уменьшить крупность топливных частичек и использовать топливо с большей реакционной способностью. Наоборот, если принять высокотемпературное топливо, необходимо увеличить его размер зерен.

Для большинства агломерационных фабрик хорошие результаты получаются при введении в шихту коксика крупностью 0-3 мм. Причем подготовку топлива к спеканию требуется организовать таким образом, чтобы свести к минимуму содержание фракции 0-0,5 мм, которая используется малоэффективно, не допуская в тоже время получения частиц размером более 3 мм.

Важной технологической характеристикой аглопроцесса является время горения топливной частицы. Его можно вычислить из отношения толщины зоны горения ( $h_{з.г.}$ ) к скорости её перемещения по слою ( $v_{з.г.}$ )

$$\tau = \frac{h_{з.г.}}{v_{з.г.}}. \quad (4.42)$$

При установившемся режиме агломерации  $v_{з.г.}$  равна та называемой "вертикальной скорости спекания"  $v_{сп}$  - скорости перемещения по слою зоны максимальных температур. С достаточной для инженерных расчетов точностью можно считать, что  $v_{сп}$  прямо пропорциональна скорости фильтрации газа в слое  $W_0$  и обратно пропорциональна удельному выходу агломерационного газа  $V_{г.}$ :

$$W_{сп} = \frac{W_0}{V_{\Gamma}} \cdot \frac{1}{\rho_{нас}}, \quad (4.43)$$

где  $\rho_{нас}$  - насыпная масса агломерационной шихты.

После подстановки (4.43) в (4.42)

$$\tau = \frac{h_{з.г.}}{W_0} V_{\Gamma} \rho_{нас}. \quad (4.44)$$

Поскольку в практических условиях агломерации  $V_{\Gamma}$  и  $\rho_{нас}$  изменяются в узких пределах, то на время горения частиц топлива кроме их размера (через  $h_{з.г.}$ ) оказывает влияние скорость фильтрации газового потока в слое.

Для типичных условий агломерации железорудных материалов

$h_{з.г.} = 25$  мм;  $W_0 = 0,30$  м/с;  $V_{\Gamma} = 0,41$  м<sup>3</sup>/кг с.ш.;  $\rho_{нас} = 1800$  кг/м<sup>3</sup>, среднее время горения частичек кокса

$$\tau = \frac{0,025}{0,30} \cdot 0,41 \cdot 1800 = 61 \text{ с.}$$

Наилучшие показатели агломерационного процесса, а именно, максимальная производительность, минимальный расход твердого топлива при высоком качестве агломерата, могут быть получены, когда скорость перемещения по слою тепловой волны (фронт теплопередачи) и зоны горения («фронта горения») будут равны (принцип Войса). В этом случае основное количество топлива в данном элементарном слое сгорает именно тогда, когда на горизонте находится пик тепловой волны, что обеспечивается получение максимальных температур при минимальном расходе твердого топлива.

При агломерации с просасыванием воздуха наблюдаются фронтальные перемещения тепловой волны (фронт теплопередачи) и зоны горения топлива (фронт пламени). Для нормального протекания процесса спекания необходимо чтобы фронт пламени следовал непосредственно за фронтом теплопередачи. В случае если скорость перемещения фронта теплопередачи значительно превышает скорость перемещения фронта пламени, неизбежно значительное расширение высокотемпературной зоны, при этом происходит преждевременное высушивание шихты по всей высоте слоя. В результате расширения высокотемпературной зоны увеличивается гидравлическое сопротивление слоя и наблюдается значительное снижение производительности агломерационной машины.

Отставание перемещения фронта пламени от фронта теплопередачи возможно, например, в случае, когда в атмосфере зажигательного горна практически отсутствует свободный кислород. Это имеет место при применении зажигательных горнов большой длины, оборудованных инжекционными горелками, работающими с коэффициентом расхода воздуха, близким к единице.

В таком случае при прохождении шихты под горном происходит лишь ее нагрев от теплоты зажигания. Тепловая волна за это время успевает уйти на значительное расстояние в глубь слоя. Горение же топлива начинается лишь по выходе шихты из-под зажигательного горна. В результате возникает существенная дифференциация процессов теплопередачи и горения топлива шихты.

Анализ результатов многочисленных опытов показал, что обычно точка  $\delta$  (окончание горения основного количества топлива в данном слое) располагается на термограммах между точкой  $t_1$  (см. схему рис. 4.20), когда начинается замедление подъема температуры, и точкой  $t_{\text{макс}}$ . Не располагая данными изменения состава газа, приблизительно период времени горения топлива  $\tau_T$  в данном слое можно определять как

$$\tau_T = (\tau_{t_1} - \tau_{700}) + \frac{1}{2}(\tau_{t_{\text{макс}}} - \tau_{t_1}). \quad (4.45)$$

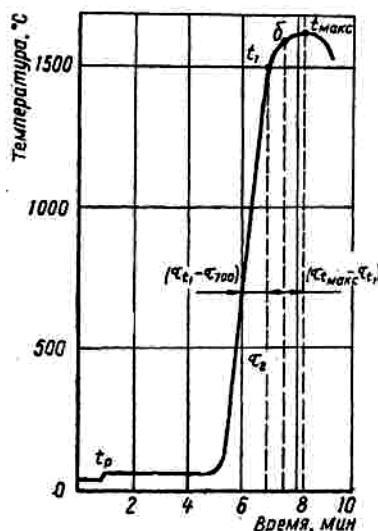


Рис. 4.20 - Изменение температуры в слое  
(восходящая ветвь температурной кривой)

По известной величине вертикальной скорости спекания определяется приближенное значение высоты зоны горения. Пределы колебаний  $h_{\Gamma}$  составляют 8-35 мм. Время подъема температуры от  $t_p$  до  $t_{\max}$  в зависимости от условий процесса колеблется в пределах от 0,8 до 2,5 мин, а высота зоны теплообмена - 20-70 мм.

## РАЗДЕЛ 5

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АГЛОМЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

#### 5.1 Общая схема окислительно-восстановительных процессов

Для агломерационного процесса характерно точечное расположение очагов горения частичек топлива, которые могут быть удалены друг от друга на расстояние от нескольких миллиметров до 1 сантиметра. Горящие частички углерода окружены оболочками газа, в которых высокая концентрация  $\text{CO}$ , а в среднем в продуктах горения отношение  $\text{CO}:\text{CO}_2=0,8-1,6$ . Такой газ является восстановительным по отношению к  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Поэтому в тех объемах, где горит топливо, идут восстановительные процессы, а в тех, где топлива нет, сохраняется окислительная атмосфера и возможно окисление серы и двухвалентного железа.

Хотя микрообъемы материала, где идут либо восстановительные, либо окислительные процессы, имеются во всем высокотемпературном слое, соотношение их на каждом горизонте неодинаково. Очевидно, что в зоне формирования агломерата (кристаллизации расплава), где происходит догорание частичек углерода, и куда непрерывно поступает горячий воздух с высоким (до 21 %) содержанием кислорода, преобладают участки с окислительной атмосферой – на этом горизонте идут в основном окислительные процессы. В расположенной ниже зоне агломерационной шихты, где идет интенсивное горение углерода твердого топлива и образуется много  $\text{CO}$ , в среднем по массе преобладают восстановительные процессы. Таким образом, рассредоточение восстановительных и окислительных процессов происходит по высоте агломерируемого слоя.

Изменение по высоте спекаемого слоя состава газа в результате процессов горения твердого топлива шихты, восстановление и окисление спекаемого материала представлено в виде схемы на рис. 5.1.

Поступающий в слой воздух в высокотемпературной части зоны охлаждения агломерата и, главным образом, в верхней части зоны формирования агломерата расходует часть кислорода на окисление двухвалентного железа.

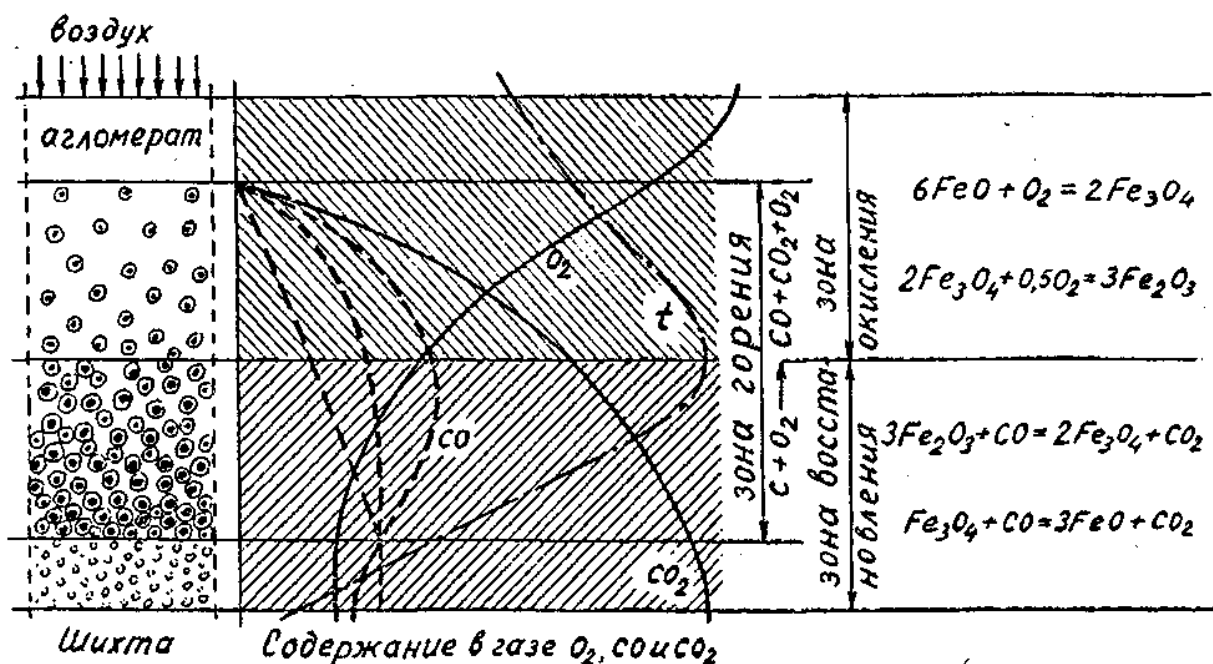


Рис. 5.1 - Схема процессов, протекающих в высокотемпературной части агломерируемого слоя; вокруг горящих частичек углерода показаны оболочки первичных продуктов горения

Далее содержание кислорода продолжает уменьшаться в результате протекания горения топлива шихты в зоне интенсивного нагрева и в нижней части зоны формирования агломерата. В результате этого процесса образуются одновременно  $CO$  и  $CO_2$  в соотношении 1,5-2,0. Если содержание  $CO_2$  при дальнейшем движении газа вниз непрерывно увеличивается за счет процессов горения углерода, непрямого восстановления и разложения карбонатов, то изменение концентрации  $CO$  более неопределенно - в зависимости от соотношения скоростей процесса горения топлива ( $CO$  выделяется) и процесса восстановления ( $CO$  исчезает) содержание в газе  $CO$  может меняться по любой из трех представленных на рисунке кривых. Ниже фронта воспламенения топлива содержание  $CO$  и  $CO_2$  изменяется только в результате восстановления оксидов железа. О возможности протекания восстановительных и окислительных процессов в условиях агломерации железорудных материалов с достаточно высокими скоростями свидетельствуют тщательно поставленные эксперименты Л.И. Каплуна. Своими опытами он также показал, что в условиях агломерации (кратковременного воздействия высоких температур) термическая диссоциация  $Fe_2O_3$  протекает в очень малых объемах. Экспериментами было

установлено, что нижняя граница восстановления соответствует температурам 300-400 °С для гематитовых руд и 700-800 °С - для магнетитовых.

Из сказанного следует, что высокотемпературную часть агломерируемого слоя можно разделить на две зоны, примерной границей между которыми является горизонт с максимальной температурой. Верхняя зона, куда поступает горячий воздух, - зона окисления, а нижняя, где идет горение углерода топлива шихты, - зона восстановления. Таким образом, определение агломерационного процесса только как окислительного или только как восстановительного бессмысленно - при любых условиях агломерации, для любых типов спекаемых материалов в одно и то же время идут и восстановительные и окислительные процессы - на разных горизонтах слоя. Каждый объем спекаемого материала вначале подвергается частичному восстановлению, а затем - окислению.

Достоверность изложенной схемы подтверждается опытами, результаты которых приведены на рис. 5.2. Как видно, при подходе зоны высоких температур к исследуемому горизонту магнитные свойства агломерационной шихты уменьшаются в результате перехода значительного количества магнетита в вюстит, не обладающий магнитными свойствами. Затем происходит такое же резкое возрастание магнитных свойств материала в зоне кристаллизации, обусловленное обратным процессом окисления  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Наконец, наличие зон восстановления и окисления в агломерируемом слое доказано прямыми экспериментами. Опыты проводились по методике "прерванного спекания": примерно в середине процесса в слой вместо воздуха начинали подавать газообразный агент, который не поддерживал горение и быстро охлаждал материал (азот, аргон, взвесь "сухого льда" -  $\text{CO}_2$ ).

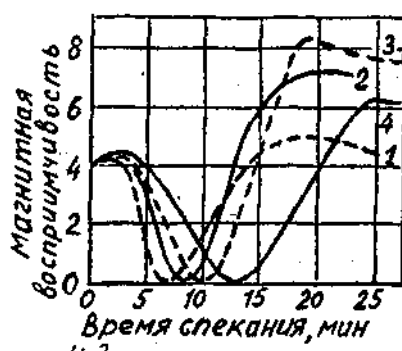


Рис. 5.2 - Изменение магнитной восприимчивости (в относит. единицах) агломерируемого материала (концентрат обжиг магнитного обогащения табачной руды) во времени; 1-4 - номера горизонтов слоя сверху вниз

При этом фиксировался истинный химико-минералогический состав железорудного материала в высокотемпературной части агломерируемого слоя. После этого определяли содержание FeO и углерода в послойно отобранных пробах шихты и спёка (рис. 5.3).

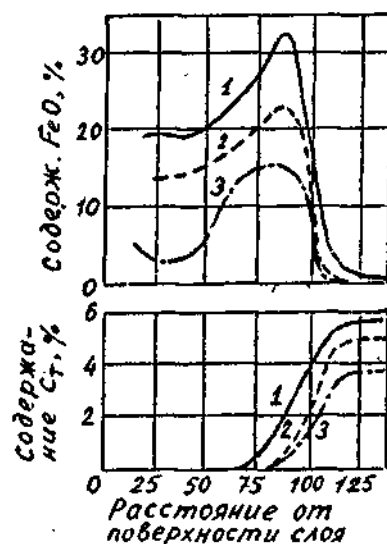


Рис. 5.3 - Изменение содержания FeO и углерода топлива по высоте агломерируемого слоя; содержание углерода в шихте, %:  
1 - 6,0; 2 - 4,85; 3 - 3,85

Из рис. 5.3 видно, что зона восстановления совмещена с зоной горения углерода. По мере "перемещения" агломерируемого материала от нижней границы зоны горения к верхней в нем увеличивается содержание FeO в результате, как уже отмечалось, восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при взаимодействии с CO, образующейся в зоне горения углерода топлива. В зависимости от содержания углерода в шихте рост количества FeO изменялся от 15 до 30 %. В зоне окисления уменьшение содержания FeO составляло 10-15 % и мало зависело от исходной концентрации топлива в шихте.

Данные исследований показывают, что процесс восстановления идет весьма интенсивно и сконцентрирован в сравнительно узкой зоне - толщиной 20-30 мм. Напротив, зона окисления растягивается на толщину 60-70 мм (более низкая скорость окисления объясняется значительным уменьшением относительной поверхности агломерата по сравнению с шихтой).



## 5.2 Термодинамический анализ окислительно-восстановительных реакций для условий агломерационного процесса

Многие металлургические процессы совмещают в себе развитие как восстановительных, так и окислительных реакций. Обычно эти реакции отделены друг от друга в пространстве или во времени. Так, типичный восстановительный доменный процесс не возможен без горения горючего, однако окислительные реакции протекают только в фурменных зонах, тогда как восстановительные процессы идут во всём остальном объеме доменной печи. При агломерации окислительные и восстановительные процессы совмещены в пространстве.

Термодинамический анализ окислительно-восстановительных реакций выполнен по уравнению:

$$\Delta Z^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0, \quad (5.1)$$

где  $\Delta Z^0$  – изобарно-изотермический потенциал;

$\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  – соответственно изменение энтальпии и энтропии, которые принимаются постоянными.

При спекании шихт из гематитовых руд, прежде всего, восстанавливается  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



по уравнению (5.1) получаем зависимость

$$\Delta Z_a^0 = -435400 + 252,5 T \text{ кДж/моль}, \quad (5.2)$$

которая на рис. 5.4 отображается прямой 1.

Зависимость между упругостью диссоциации оксидов и изменением изобарно-изотермического потенциала выражается уравнением изотермы химической реакции. Для стандартных условий

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_p, \quad (5.3)$$

где  $R = 7,62 \text{ кДж/моль} \cdot \text{град}$  – универсальная газовая постоянная;

$K_p$  – константа равновесия химической реакции.

Приравнивая правые части уравнений (5.2) и (5.3), подставляя вместо  $R$  его значение и переводя натуральный логарифм в десятичный, находим зависимость упругости диссоциации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от температуры:

$$\lg K_{P_a} = \lg P_{O_{2\text{Fe}_2\text{O}_3}} = -\frac{22730}{T} + 13,18. \quad (5.4)$$

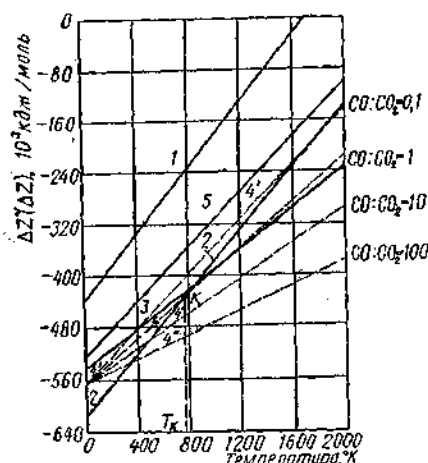
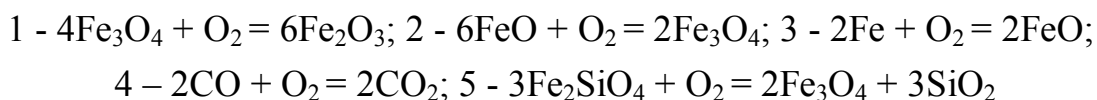


Рис. 5.4 - Зависимость  $\Delta Z$  от  $T$  для реакций окисления железа, его окислов и окиси углерода:



Уравнения (5.2) и (5.4) согласуются с экспериментальными данными. Известно, что для реакции (а) значения  $P_{\text{O}_2} = 98,07 \text{ кН/м}^2$  и  $\Delta Z^0 = 0$  достигаются при температуре  $1452 \text{ }^\circ\text{C}$ , а  $P_{\text{O}_2} = 20,6 \text{ кН/м}^2$  – при  $1383 \text{ }^\circ\text{C}$ . Действительно, из (5.2) при  $\Delta Z^0 = 0$  находим, что  $T = 1725 \text{ }^\circ\text{K}$  ( $1452 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а для  $P_{\text{O}_2} = 20,6 \text{ кН/м}^2$  по (5.4) получаем  $T = 1640 \text{ }^\circ\text{K}$  ( $1367 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Для реакций



и



находим

$$\Delta Z^0_{\text{б}} = -613810 + 237,5 T \quad (5.5)$$

и

$$\Delta Z^0_{\text{в}} = -540120 + 150,4 T, \quad (5.6)$$

а также

$$\lg P_{\text{O}_{2\text{Fe}_3\text{O}_4}} = -\frac{32000}{T} + 12,4 \quad (5.7)$$

и

$$\lg P_{\text{O}_{2\text{FeO}}} = -\frac{28200}{T} + 7,85. \quad (5.8)$$

На рис. 5.4 - уравнениям (5.5) и (5.6) соответствуют прямые 2 и 3. Приравняв правые части этих уравнений, получаем значение температуры, отвечающее точке пересечения прямых 2 и 3, т. е.  $T = 843 \text{ }^{\circ}\text{K}$  (или  $570 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что практически соответствует экспериментальным данным и свидетельствует о надежности приведенных уравнений.

Допуская, что оксиды железа в процессе агломерации восстанавливаются окисью углерода, находим для реакции

$$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2, (\text{г})$$

$$\Delta Z^0_{\text{г}} = -565240 + 173,8 T, \quad (5.9)$$

$$\lg K_{p_2} = -\frac{29502}{T} + 9,06. \quad (5.10)$$

Уравнению (5.9) на рис. 5.4 соответствует прямая 4.

Из рис. 5.4 видно, что прямая 1 занимает самое верхнее положение и на всем протяжении идет выше прямой 4. Это свидетельствует о наименьшей устойчивости  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и термодинамической возможности восстановления этого окисла до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за счет CO при температурах агломерационного процесса.

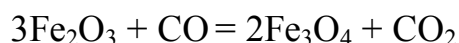
При выявлении термодинамической возможности восстановления оксидов окисью углерода необходимо учитывать нестандартность условий в отношении газовой фазы. Так, например, прямая 4 действительна только при соблюдении условия  $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = 1$ , где  $p_{\text{CO}}$  и  $p_{\text{CO}_2}$  - парциальные давления CO и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе.

Прямые 4', 4'' и 4''' представляют результаты расчетов  $\Delta Z = f(T)$  для реакции (г) при изменении отношения  $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$  от 0,1 до 100.

Расчеты выполнены по уравнению

$$\Delta Z = \Delta Z^0 + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{O}_2} p_{\text{CO}}^2}. \quad (5.11)$$

Учет нестандартности условий для газовой фазы не меняет вывода о возможности восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за счет CO на всем протяжении диаграммы. Реакция



необратима и при любом соотношении  $\text{CO} : \text{CO}_2$  идет в сторону образования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

При агломерации вероятен также путь термической диссоциации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по реакции (а), для чего необходимо выполнение условия  $P_{\text{O}_{2\text{Fe}_2\text{O}_3}} > p_{\text{O}_2}$ , т.е. упругость диссоциации окиси железа должна превышать фактическое парциальное давление кислорода в газовой фазе.

На рис. 5.5 кривая отображает зависимость  $P_{\text{O}_{2\text{Fe}_2\text{O}_3}} = f(T)$ , описываемую уравнением (5.4). Точка А пересечения кривой с горизонталью  $p_{\text{O}_2} = 21,2 \text{ кН/м}^2$  показывает, что при таком парциальном давлении кислорода диссоциация  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  возможна при температурах выше  $1630^\circ\text{К}$ . Для агломерационного слоя при такой температуре, соответствующей периоду горения топлива, значение  $p_{\text{O}_2}$  намного ниже и изменяется в пределах  $2\text{--}9 \text{ кН/м}^2$  (в зависимости от содержания коксика в шихте). Горизонтالي  $p_{\text{O}_2} = 9 \text{ кН/м}^2$  и  $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ кН/м}^2$  пересекаются с кривой в точках Б и В при температурах  $T_{\text{Б}}=1596^\circ$  и  $T_{\text{В}}=1530^\circ\text{К}$ . Таким образом, термическая диссоциация  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в условиях агломерационного процесса возможна при температурах выше  $1257^\circ\text{С}$ . Исходя из того, что в первичных продуктах горения содержание  $\text{CO}$  значительно, а реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  за счет  $\text{CO}$  необратима, можно считать, что переход  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  вероятнее всего происходит путем восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  окисью углерода.

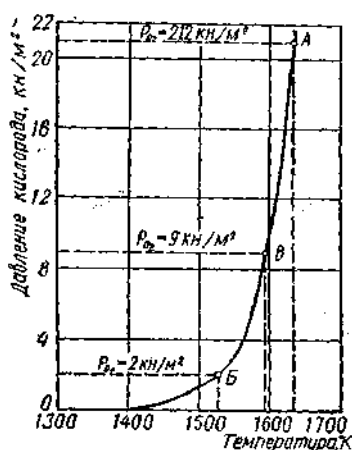


Рис. 5.5 - Зависимость упругости диссоциации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от температуры

Возможность окисления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (первичной) при агломерации магнетитовых руд и концентратов определяется не столько температурными

условиями процесса, сколько составом газовой фазы. Так как двуокись углерода не может окислять  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то единственным окислителем  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  является кислород воздуха. При малом содержании углерода в шихте содержание свободного кислорода в отходящих газах может достигать 9 % и, таким образом, вплоть до точки Б, остается в силе условие  $p_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2\text{Fe}_2\text{O}_3}$ , т.е.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  может окисляться до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  гораздо устойчивее  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Об этом свидетельствует значительно более низкое положение прямой 2 рис. 5.4. Расчет по уравнению (5.7) показывает, что даже при температуре 1800° К  $P_{\text{O}_2\text{Fe}_2\text{O}_3} = 10^{-44}$  кН/м<sup>2</sup>, т.е. термическая диссоциация  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в условиях агломерационного процесса невозможна.

Сопоставление прямых 2 и 4 рис. 5.4, пересекающихся друг с другом в точке к, свидетельствует о термодинамической возможности восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за счет СО (в стандартных условиях) при температурах выше  $T_k$ . С уменьшением отношения  $\text{CO}:\text{CO}_2$  в газовой фазе условия для восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ухудшаются.

Присутствие в системе кремнезема значительно облегчает процесс восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , поскольку в этом случае продуктом реакции является не  $\text{FeO}$ , а  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Наглядно это можно представить, если нанести на диаграмму рис. 5.4 зависимость  $\Delta Z = f(T)$  для реакции



Эта зависимость выражается уравнением

$$\Delta Z_{\text{д}}^0 = -523375 + 211,6 T. \quad (5.12)$$

Прямая 5 рис. 5.4, соответствующая уравнению (5.12), идет значительно выше прямых 2 и 4 и нигде не пересекается с прямой 4. Таким образом, на всем протяжении диаграммы действует условие  $\Delta Z_{\text{г}}^0 < \Delta Z_{\text{д}}^0$ , т.е. восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  окисью углерода до  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (в присутствии  $\text{SiO}_2$ ) термодинамически возможно при любых температурах.

Реакция



является обратимой и потому при рассмотрении возможности восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  необходимо учитывать величину отношения  $\text{CO} : \text{CO}_2$  в газовой фазе.

Равновесные составы газовой смеси для реакции (е) приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Состав газовой смеси, %

Компонент	Температура, °С								
	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
CO <sub>2</sub>	55,2	64,8	71,9	77,6	82,2	85,9	88,9	91,5	93,8
CO	44,8	35,2	28,1	22,4	17,8	14,1	11,1	8,5	6,2
CO : CO <sub>2</sub>	0,81	0,54	0,39	0,29	0,22	0,16	0,12	0,09	0,06

При спекании неофлюсованных шихт из криворожской руды с расходом коксика 5,0 % (4,4 % C) газ, отсосанный из слоя, содержал 16,3 % CO<sub>2</sub>, 3,5 O<sub>2</sub>, 5,0 CO и 1,0 H<sub>2</sub> (после пересчета на  $\sum$  CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO = 100 %, 65,7 % CO<sub>2</sub>; 14,8 O<sub>2</sub>; 20,2 CO и CO : CO<sub>2</sub> - 0,3).

Сопоставление с равновесной при 900° С смесью показывает, что отношение CO : CO<sub>2</sub> в газе из пор только не намного отличается от равновесного при 900 °С (0,29), однако в фактическом газе содержится значительное количество O<sub>2</sub>. Исходя из этих соображений следовало бы признать, что восстановление Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до FeO без участия SiO<sub>2</sub> не может получить при агломерации существенного развития. Между тем реальная действительность свидетельствует об обратном.

Действительно в продуктах собственно горения углерода в кислороде воздуха имеет место значительное преобладание содержания CO над CO<sub>2</sub>. Так, средний состав газа, отсосанного из слоя в момент подхода зоны горения к горизонту замеров в опытах с кварцевым песком, был CO<sub>2</sub> 9,2 %; O<sub>2</sub> 4,2; CO 10,8; H<sub>2</sub> 1,4; N<sub>2</sub> 72,4 (после пересчета на  $\sum$  CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO = 100 %, CO<sub>2</sub> 38,3 %; O<sub>2</sub> 16,5; CO 55,2). Учитывая, что в элементарных объемах, непосредственно примыкающих к частицам коксика, газовая фаза содержит незначительные количества O<sub>2</sub>, а отношение CO : CO<sub>2</sub> является еще большим, то возможность восстановления Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до вюститита следует признать реальной. Процессу восстановления Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> способствует и то, что получающаяся FeO остается не в свободном состоянии, а образует вюстит.

В присутствии SiO<sub>2</sub> условия равновесия реакции восстановления Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> резко отличаются от условий равновесия реакции (е). Так, С.Т.Ростовцевым расчетным путем доказано, что для реакции восстановления

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  равновесный состав газовой фазы при 900 °C характеризуется низким содержанием CO ( $\text{CO} = 1,3$ ,  $\text{CO}_2 = 98,7$  %).

Процесс перехода  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  основан на взаимодействии конденсированных фаз и потому не только всегда отстаёт от реакции восстановления (или диссоциации)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но и в большей степени зависит от теплового (и температурного) уровня процесса, т.е. от расхода горючего в шихту.

В местах, непосредственно прилегающих к частицам горючего, может происходить переход закисной фазы с максимальным содержанием кислорода в закисную фазу с минимальным содержанием кислорода, а затем и в самой малой степени может получать развитие процесс восстановления  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}$ .

По диаграмме на рис. 5.4 можно установить, что при отношении  $\text{CO} : \text{CO}_2 > 2,5$  принимая  $\Delta Z = f(T)$  для реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  начинает идти ниже прямой 3, что свидетельствует о появлении термодинамической возможности восстановления  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}$  (при высоком расходе горючего на спекание). Обычно в агломерате металлическое железо если и обнаруживается, то в самых малых количествах. Однако в литературе имеются сведения о производстве агломерата со значительной степенью металлизации железа.

### **5.3 Оценка степени развития восстановительных реакций при агломерации руд**

При агломерации железорудных шихт в образовании газовой фазы наряду с кислородом воздуха участвует и кислород руды. Количество кислорода, перешедшего в газ в результате восстановления оксидов железа можно оценить сопоставлением фактического состава газовой фазы, образовавшейся в процессе спекания, с теоретически возможным составом продуктов горения твердого топлива шихты.

Восстановление оксидов железа в агломерационном слое осуществляется в основном окисью углерода. Известно, однако, что косвенное восстановление оксидов протекает без изменения объема. Поэтому количество кислорода руды, переходящего в газовую фазу, можно определить как разность между суммарными содержаниями кислорода в фактическом газе и теоретически возможном при горении углерода, т.е.

$$\Delta \sum \text{O} = \sum \text{O}_\text{ф} - \sum \text{O}_\text{т} = (\text{CO}_{2\text{ф}} + \text{O}_{2\text{ф}} + 0,5\text{CO}_\text{ф}) - (\text{CO}_{2\text{т}} + \text{O}_{2\text{т}} + 0,5\text{CO}_\text{т}). \quad (5.13)$$

Существенное влияние на состав продуктов горения оказывает коэффициент расхода воздуха  $\alpha_a$ , величина которого по ходу процесса спекания изменяется в значительных пределах. Все это обуславливает широкий диапазон колебаний в составе собственно продуктов горения углерода в слое агломерационной шихты и значительно затрудняет их расчет. С целью ускорения расчетов были построены специальные номограммы.

Рассмотрим принцип построения таких номограмм. Расчет теоретического состава продуктов горения углерода в сухом воздухе при  $\alpha_a = 1$  выполняется по уравнению:



где  $K$  - количество молей кислорода, приходящееся на каждый атом сжигаемого углерода. При  $K = 1$ ,  $m = 1$  и  $n = 0$ , т.е. углерод сгорает полностью до  $CO_2$ ; при  $K = 0,5$ ,  $m = 0$  и  $n = 1$ , т.е. горение идет только до  $CO$ .

В табл. 5.2 приведены составы продуктов горения для значений  $K = 0,5$ ;  $0,6$ ;  $0,8$ ;  $1,0$  при  $\alpha_a = 1$ , рассчитанные по уравнениям:

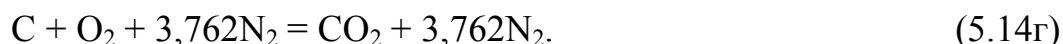
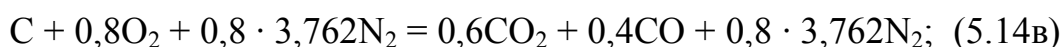
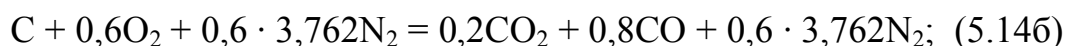
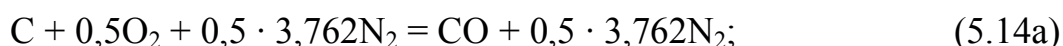


Таблица 5.2

Изменение теоретического состава продуктов горения углерода в сухом воздухе при  $\alpha_a = 1,0$  в зависимости от величины  $K$

Количество молей $O_2$ ( $K$ ) на каждый атом $C$	Состав продуктов горения, %				Прирост $CO_2$ , %	Убыль $CO$ , %	Прирост $N_2$ , %
	$CO_2$	$CO$	$N_2$	$\Sigma O = CO_2 + O_2 + 0,5CO$			
0,5	0	34,7	65,3	17,35	-	-	-
0,6	6,14	24,56	69,3	18,42	6,14	10,14	4,0
0,8	14,96	9,98	75,06	19,95	8,82	14,58	5,76
1,0	21,0	0	79,00	21,0	6,04	9,98	3,94



Сопоставление составов продуктов горения, приведенных в табл. 5.2, показывает, что изменение  $K$  от 0,5 до 1,0 обуславливает дополнительное поступление в газ  $0,5 \times 3,762$  моля азота. При этом прирост  $\text{CO}_2$  пропорционален увеличению  $\text{N}_2$  (колонки 6, 8 табл. 5.2), так что отношение  $\frac{\Delta \text{CO}_2}{\Delta \text{N}_2} = \frac{6,14}{4,0} = \frac{8,82}{5,76} = \frac{6,04}{3,94} = 1,532$  остаётся постоянным. Это указывает на линейность зависимости содержания  $\text{CO}_2$  от  $\text{N}_2$ , которую можно выразить уравнением

$$\% \text{CO}_2 = 1,532 (\% \text{N}_2) - 100. \quad (5.15)$$

Эта зависимость представлена на номограмме рис. 5.6 прямой  $ва$ .

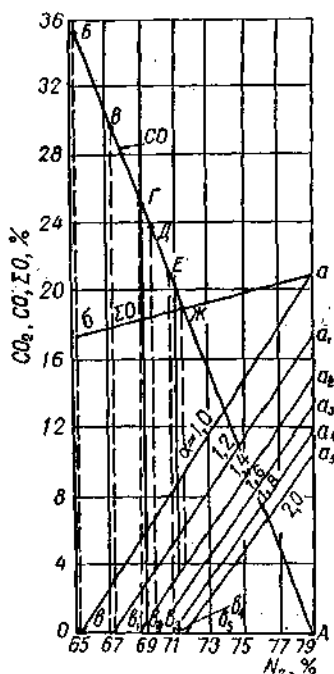


Рис. 5.6 - Номограмма для определения теоретических составов продуктов горения углерода в сухом воздухе при различных значениях коэффициента расхода воздуха

Убыль содержания  $\text{CO}$  также пропорциональна приросту азота в газе (колонки 7, 8 табл. 5.2), т. е.

$$\frac{-\Delta \text{CO}}{\Delta \text{N}_2} = \frac{-10,14}{4,0} = \frac{-14,58}{5,76} = \frac{-9,98}{3,94} = -2,532.$$

Таким образом, зависимость  $\text{CO} = f(\text{N}_2)$  может быть выражена уравнением прямой линии (АБ, рис. 5.6)

$$\% \text{CO} = -2,532 (\% \text{N}_2) + 200. \quad (5.16)$$

При изменении  $K$  от 1,0 до 0,5 суммарное содержание кислорода в продуктах горения  $\sum O$  уменьшается от 21,0 до 17,35 %. Поскольку при  $\alpha_a = 1$  содержание  $O_2 = 0$  и  $\sum O = \%CO_2 + 0,5 \%CO$ , то зависимость  $\sum O = f(N_2)$  также является линейной (прямая  $ab$  рис. 5.6). Уравнение этой прямой может быть получено суммированием (5.15) и (5.16), т.е.

$$\sum O = 1,532 (N_2) - 100 + 0,5 [-2,532 (N_2) + 200] = 0,266 (N_2). \quad (5.17)$$

Из-за специфичности условий окисления углерода в агломерационном слое, в продуктах горения всегда имеется неиспользованный кислород даже при наличии значительного содержания окиси углерода.

Проследим влияние  $\alpha_a$  на теоретический состав продуктов горения. Для этого при  $\alpha_a \neq 0$  используем уравнение

$$C + \alpha_a KO_2 + 3,762\alpha_a KN_2 = mCO_2 + nCO + (\alpha_a - 1) O_2 + 3,762\alpha_a KN_2 \quad (5.18)$$

Рассмотрим два крайних случая: полное горение ( $K = 1$ ) углерода и неполное горение ( $K = 0,5$ ). Теоретические составы продуктов горения, рассчитанные по уравнению (5.18) для последовательно увеличивающихся значений  $\alpha_a$ , приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Влияние  $\alpha_a$  на состав продуктов горения

$\alpha_a$	$K = 1,0$				$K = 0,5$			
	$CO_2$	$O_2$	$N_2$	$\sum O$	$CO$	$O_2$	$N_2$	$\sum O$
1,0	21,0	0	79,0	21,0	34,7	0	65,3	17,35
1,2	17,5	3,5	79,0	21,0	29,8	2,98	67,2	17,88
1,4	15,0	6,0	79,0	21,0	26,09	5,22	68,69	18,27
1,6	13,13	7,88	79,0	21,0	23,22	6,96	69,82	18,57
1,8	11,67	9,33	79,0	21,0	20,9	8,36	70,74	18,81
2,0	10,5	10,5	79,0	21,0	19,09	9,5	71,5	19,0

При  $K = 1,0$  с увеличением  $\alpha_a$  в пределах от 1,0 до 2,0 содержание  $CO_2$  в газе последовательно снижается от 21 до 10,5 %, а содержание  $N_2$  остается неизменным (79 %). При  $K = 0,5$  увеличение  $\alpha_a$  от 1 до 2,0 обуславливает снижение содержания  $CO$  от 34,7 до 19,09 %, сопровождающееся увеличением содержания  $N_2$  от 66,3 до 71,5 %.

## 5.4 Развитие окислительно-восстановительных процессов при агломерации

Изменение состава газовой фазы и температуры по ходу процесса спекания приведены на рис. 5.7.

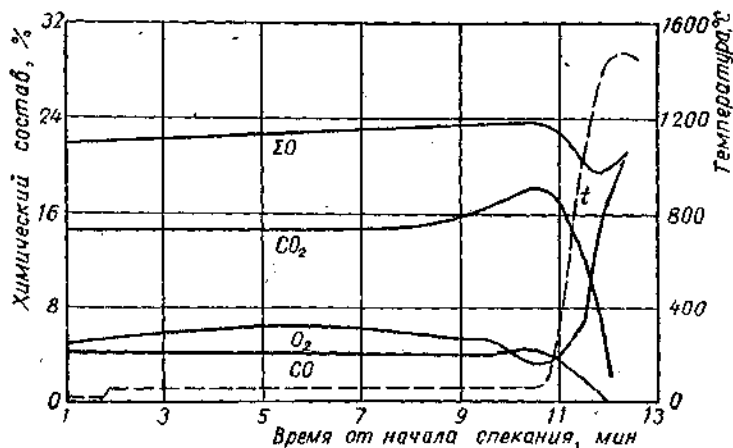


Рис. 5.7 - Изменение состава газовой фазы и температуры в процессе спекания неофлюсованной шихты из криворожской руды

Средняя скорость воздуха на свободное сечение агломерационной чаши за период времени 1 мин — 10 мин 30 сек составляла 0,32 м/сек, а средняя вертикальная скорость спекания 18,4 мм/мин. Резкое повышение температуры на горизонте отсоса газа началось через 10 мин 45 сек от начала процесса. Температурный максимум (1480 °C) был достигнут в конце 12-й минуты.

До подхода зоны горения к горизонту отсоса газ имел средневзвешенный состав:  $\text{CO}_2 = 14,9$ ;  $\text{O}_2 = 5,7$ ;  $\text{CO} = 4,2$  %;  $\text{CO} : \text{CO}_2 = 0,28$  и  $\Sigma\text{O} = 22,7$  %; по первым четырем пробам колебания в составе газа были незначительными.

С приближением зоны горения намечаются характерные изменения в составе газовой фазы. Увеличилось содержание  $\text{CO}_2$  при снижении  $\text{O}_2$  и вскоре был достигнут максимум  $\text{CO}_2$  (18,0) и соответствующий минимум  $\text{O}_2$  (3,5%). Кривые  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  завершаются круто падающими ветвями, а кривая  $\text{O}_2$  наоборот, круто восходящей ветвью. Последние изменения свидетельствуют об окончании горения топлива в данном слое, что подтверждается и начавшимся в начале 13-и минуты снижением температуры.

Характерно, что снижение содержания  $\text{CO}$  начинается несколько раньше резкого спада содержания  $\text{CO}_2$ .

Для уточнения вопроса и получения количественных соотношений определим теоретически возможный средний состав продуктов горения углерода в слое рудной шихты, используя ранее приведенную методику расчета. Получаем теоретически возможный средний состав продуктов горения. Сравнивая его с фактическим составом, получаем:

$$\Delta \text{CO}_2 = \text{CO}_{2\text{ф}} - \text{CO}_{2\text{т}} = 14,9 - 10,0 = 4,9\%; \quad \Delta \text{CO} = \text{CO}_{\text{ф}} - \text{CO}_{\text{т}} = 4,2 - 9,1 = - 4,9\%; \\ \Delta \Sigma \text{O} = \Sigma \text{O}_{\text{ф}} - \Sigma \text{O}_{\text{т}} = 22,7 - 20,25 = 2,45 \%$$

Таким образом, фактический газ содержит по сравнению с теоретически возможным составом продуктов горения избыток  $\text{CO}_2$  и равновеликий недостаток  $\text{CO}$ . Это уже является доказательством не только того, что в процессе спекания железных руд наряду с собственно горением углерода (за счет кислорода воздуха) происходит и его окисление за счет кислорода шихты (восстановление оксидов железа), но и того, что это восстановление идет косвенным путем, т.е. за счет  $\text{CO}$  с превращением его в  $\text{CO}_2$ .

Восстановление оксидов железа в условиях агломерационного процесса непосредственно твердым углеродом является маловероятным. Механизм такой реакции, связанный с взаимной диффузией твердых реагентов, может обеспечивать только небольшие скорости реакции, что при кратковременности активного периода в агломерационном слое практически сводит на нет возможность прямого восстановления.

При агломерации железных руд могут получать развитие как восстановление оксидов железа, так и их окисление. Определяющим является удельный расход углерода и связанный с ним состав газовой фазы, а также достигаемый температурно-тепловой уровень процесса, решающую роль при этом играет состав газовой фазы.

На рис. 5.8 показано изменение содержаний  $\text{FeO}$  и  $\text{C}$  по высоте слоя при различной степени измельчения коксика. Во всех опытах удельный расход углерода был одинаковым (4,75 %). Из рисунка следует, что процессы горения топлива и восстановления оксидов железа (активная зона) протекают почти одновременно, причем высота этой зоны составляет в среднем 14 мм.

При крупности коксика  $< 2,0$  мм углерод в агломерационной зоне выгорает практически полностью. Повышенное содержание остаточного углерода в верхних слоях объясняется условиями зажигания. При сжигании газа с коэффициентом расхода воздуха, близким к единице, из-за отсутствия свободного кислорода в атмосфере зажигательного устройства, интенсивное

горение частичек топлива начинается лишь по окончании действия зажигания. Однако, горение при этом протекает в весьма неблагоприятных условиях, т.к. в зону горения поступает холодный воздух. Горение частичек топлива затормаживается, а затем и прекращается. Количество остаточного углерода будет тем больше, чем крупнее частицы применяемого топлива. Это положение наглядно иллюстрируется рис. 5.8, б, согласно которому при крупности коксика 1,54-2,0 мм содержание остаточного углерода в агломерате верхней части слоя достигало 1,7%.

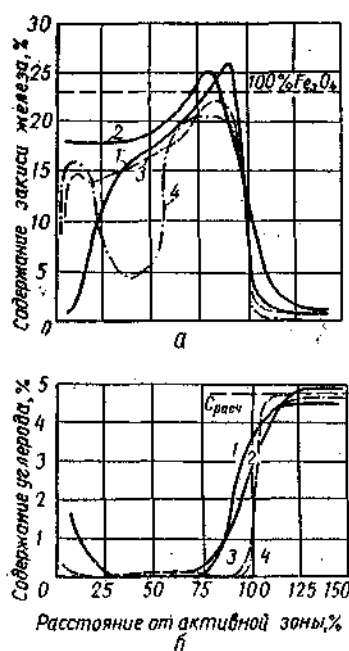


Рис. 5.8 - Изменение содержания окиси железа (а) и углерода (б) по высоте слоя для кокса различной крупности:

1 - 1,54-2,0 мм; 2 - 0,43-0,57 мм; 3 - 0,14-0,23 мм; 4 - 0,055-0,074 мм

Кривые изменения FeO показывают, что условия в активной зоне были явно восстановительными, о чем свидетельствует факт полного превращения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в большинстве опытов. С увеличением размеров частиц топлива восстановительный эффект несколько усиливается (рис. 5.8, а).

По окончании горения углерода в данном элементарном слое начинается окисление образовавшегося магнетита до гематита. Процесс этот протекает одновременно на значительном расстоянии по высоте слоя и зависит от скорости охлаждения агломерата. Именно поэтому повышается степень

окисленности железа в агломерате при комбинированном нагреве и термической обработке.

Изменение содержаний  $\text{FeO}$  и  $\text{C}$  по высоте слоя при различном расходе кокса крупностью 0,14-0,23 мм дано на рис. 5.9. В опыте с 3,85 %  $\text{C}$  максимальное содержание  $\text{FeO}$  в активной зоне достигло только около 15,0 %. Агломерат был слабо оплавлен, непрочен. Вследствие вторичного окисления содержание закиси железа резко снизилось до 1,2 %.

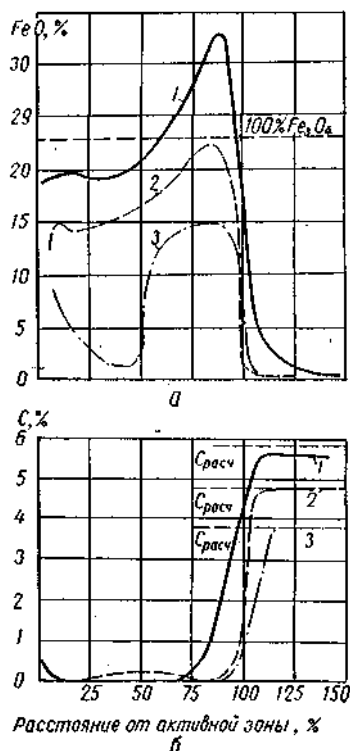


Рис. 5.9 - Изменение содержания закиси железа (а) и углерода (б) по высоте слоя при различном расходе топлива:  
1 – 6 %  $\text{C}$ ; 2 – 4,85 %  $\text{C}$ ; 3 – 3,85 %  $\text{C}$

С увеличением расхода топлива реакции восстановления получают все большее развитие и при расходе 6 %  $\text{C}$  содержание  $\text{FeO}$  в восстановительной зоне достигло 32,5 %. Этот агломерат при охлаждении окислялся значительно меньше, поэтому конечное содержание  $\text{FeO}$  в нем составило 19-20 %. Высота восстановительной области также зависит от расхода топлива. Если при  $\text{C} = 3,85\%$  она составляла  $\approx 12$  мм, то при  $\text{C} = 6\%$  была в два раза больше, т.е.  $\approx 24$  мм.

Механизм восстановления оксидов в процессе агломерации. При низком расходе и малой крупности (0-1 мм) частички топлива сгорают в основном до

начала образования расплава и восстановление окислов железа осуществляется практически за счет СО. Зона горения топлива и зона восстановления оксидов совмещены друг с другом. Значительная часть исходной руды остается в твердом состоянии и образующегося жидкого расплава хватает лишь для пропитки контактных поверхностей комочков шихты, вследствие чего и происходит их склеивание (сваривание).

Полученный агломерат имеет значительное количество мелких пор, благодаря чему процесс вторичного окисления магнетита получает существенное развитие.

При низком расходе крупного топлива ( $> 3$  мм) процесс спекания протекает крайне неравномерно. Частицы топлива горят в изолированных очажках, вокруг которых происходит местный перегрев спекаемого материала, сопровождаемый косвенным восстановлением оксидов и образованием значительного количества жидкой фазы. Догорают частицы топлива внутри гнезд расплава в основном за счет кислорода легковосстановимых оксидов.

Поскольку горение частицы продолжается внутри замкнутого объема и образующаяся при этом окись углерода обязательно проходит через слой расплава, то она, взаимодействуя с оксидами железа, переходит в двуокись углерода.

Подобный механизм имеет место и при спекании шихт с повышенным расходом нормально измельченного топлива. Отличие от предыдущего случая заключается лишь в том, что отдельные очажки жидкой фазы в силу их более частого расположения образуют сплошную зону расплава. В этом случае зона плавления в нижней своей части сливается с зоной горения топлива. Восстановление оксидов в значительной мере протекает из жидкого расплава с образованием повышенного количества вюстита.

Просасываемый воздух проходит по крупным каналам, вследствие чего даже при более медленном снижении температуры, по сравнению со случаем спекания шихты с низким расходом топлива, процессы вторичного окисления  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  получают меньшее развитие и протекают лишь на поверхности этих каналов.

В результате получается сильнооплавленный крупнопористый агломерат, содержащий повышенное количество закиси железа.

При нормальном расходе топлива крупностью 0-3 мм имеем промежуточный случай, когда количество жидкой фазы достаточно для

хорошего сваривания отдельных комочков шихты при сохранении значительной части мелких пор.

При введении в шихту флюсующих добавок повышается степень окисленности железа в агломерате. В процессе образования жидкой фазы происходит перераспределение извести. В первую очередь она кристаллизуется в составе силикатов кальция и железокальциевых оливинов. Только избыточная известь не связанная с кремнезёмом может участвовать в образовании ферритов кальция. При основности агломерата ниже 1,0 при взаимодействии извести и магнетита образуются тройные ферриты кальция ( $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

При получении агломерата на основе трехкомпонентной системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  предпосылкой образования жидкой фазы является твердофазные соединения однокальциевого феррита ( $t_{\text{пл.}} = 1216^\circ\text{C}$ ) и появление фаялита на основе образования закиси железа ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $t_{\text{пл.}} = 1205^\circ\text{C}$ ).

При основностях агломерата 0,7-1,0 и 1,2-1,5 преобладающим соединением, образующимся в твердой фазе, является  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , который и является первичным расплавом при агломерационном процессе. Благодаря увеличенному количеству извести при этих основностях одновременно увеличивается в конечной структуре агломерата содержание силикатов кальция и ферритов кальция. Степень окисленности железа в этих агломератах выше, а поэтому и содержание железа ниже.

Двуокись углерода, поступающая в газовую фазу при разложении карбонатов, ухудшает восстановительную способность газа в отдельных микрообъемах, а при большом содержании карбонатов в шихте и низком расходе топлива создает в агломерационном слое окислительную атмосферу, что наряду с действием других факторов определяет повышение степени окисленности железа в агломерате по сравнению с исходной шихтой.

Таким образом, при спекании железных руд и концентратов в зависимости от удельного расхода топлива и флюсующих добавок могут развиваться процессы как окисления, так и восстановления оксидов железа.

При введении флюса в шихту условия для протекания восстановительных реакций ухудшаются, причиной чему служит ряд факторов. Основные из них:

- 1) понижение температурно-теплового уровня процесса в результате затраты теплоты на разложение карбонатов и плавление образующихся при этом легкоплавких соединений;



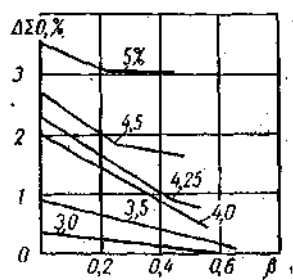


Рис. 5.10 - Влияние расхода флюса на развитие реакций восстановления окислов при различном содержании углерода в шихте

2) связывание окиси железа в ферриты кальция в зонах подогрева шихты и горения топлива, что ухудшает условия для образования фаялита;

3) некоторое увеличение коэффициента расхода воздуха по сравнению со спеканием нефлюсованных шихт; а следовательно, усиление окислительной способности газового потока;

4) увеличение окислительной способности газовой фазы в результате поступления в нее двуокиси углерода карбонатов шихты.

## 5.5 Поведение примесей в процессе агломерации

Сырые материалы, составляющие агломерационную шихту, содержат некоторое количество вредных или нежелательных по условиям передела элементов, а также полезных примесей.

*Поведение серы.* В природных железных рудах и концентратах сера обычно находится в форме сульфидов: пирита, реже пирротина (сернистого железа) или сульфатов сернокислого кальция или бария.

Повышение сверх нормы содержания серы в готовой стали вызывает явление красноломкости металла и значительно ухудшает меры к весьма полному удалению серы из металла в процессе выплавки чугуна и стали.

В процессах агломерации и обжига окатышей соединения серы подвергаются воздействию высокой температуры, вступают в различные химические реакции с газом, другими минералами рудной части шихты. В результате значительное количество серы из железорудных материалов удаляется.

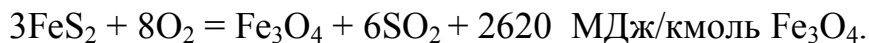
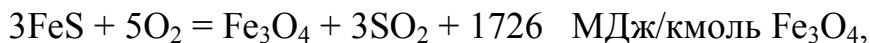
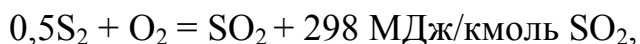
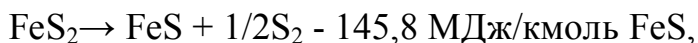
*а. Механизм процессов десульфурации.*

Начиная с 500-600 °С происходит интенсивное разложение пирита:  $2\text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{FeS} + \{\text{S}_2\}$ . Однако лишь небольшое количество выделяющейся при этом серы удаляется из агломерируемого слоя, остальная ее часть поглощается нижележащими холодными слоями шихты.

Решающее влияние на удаление сульфидной серы оказывает взаимодействие ее с кислородом просасываемого газа. При этом образуются газообразные  $\text{SO}_2$  и некоторое количество  $\text{SO}_3$ , переходящие в отсасываемый газ (отношение  $\text{SO}_2 : \text{SO}_3$  в агломерационном газе составляет примерно 10).

Эксперименты показали, что воспламенение сульфидов происходит при температурах 350-400 °С. Таким образом, при низких температурах (менее 600-700 °С) горение пирита осуществляется по реакции  $2\text{FeS}_2 + 5,5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2 + 1657 \text{ МДж/кмоль } \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

При более высоких температурах процессы диссоциации пирита и горения идут параллельно. При этом окисляется сера не только пирита, но и продуктов его диссоциации:



В реальных условиях агломерационного процесса двуокись серы и серный ангидрид при движении через слой влажной шихты частично взаимодействуют с водой с образованием сернистой и серной кислот:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ . При подходе зоны высоких температур к данному горизонту происходит разложение образовавшихся соединений и вторичное выделение  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  в агломерационный газ. В отсасываемых газах находят также некоторое количество сероводорода. Его образование возможно по реакциям:  $3\text{FeS}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ ;  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2\text{S}$ . Однако степень развития этого процесса невелика.

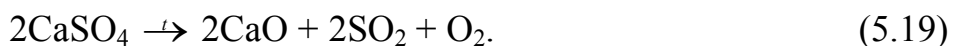
Существенное влияние на кинетику и степень десульфурации оказывает крупность рудных зерен. С уменьшением размера частичек увеличивается удельная поверхность материала (поверхность взаимодействия), ускоряется горение сульфидной серы. Влияние этого фактора можно видеть из результатов следующих опытов:

Крупность зерен агломерируемого материала, мм (менее)...	10	5	2,2
Содержание серы в агломерате, %.....	0,20	0,13	0,09
Степень десульфурации, % .....	88,5	93,0	95,0

Однако фактором, определяющим кинетику и степень выгорания сульфидной серы, является температура. В соответствии с теоретическими положениями с повышением температуры ускоряются процессы горения серы. Вместе с тем опыты показали, что при превышении оптимальной, определенной для данного типа рудного материала температуры происходит снижение скорости десульфурации вследствие оплавления поверхности кусочков руды и резкого ухудшения условий диффузии кислорода газовой фазы внутрь рудных кусочков.

Как следует из приведенных выше реакций, непременным условием успешного выгорания сульфидной серы является наличие окислительной газовой атмосферы.

Совершенно иные условия требуются для удаления *сульфатной* серы. Сульфаты являются весьма прочными соединениями и для их разложения - с целью выделения двуокиси серы - требуются более высокие температуры. Так, сульфат кальция диссоциирует при температурах выше 1100 °С:



Из реакции (5.19) следует, что окислительная атмосфера затрудняет термическую диссоциацию сульфатов (рис. 5.11).

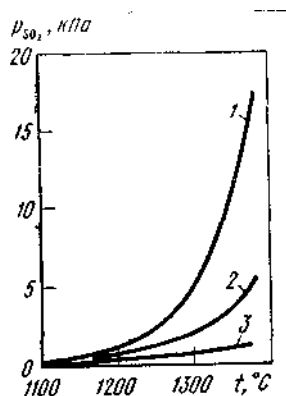


Рис. 5.11 - Упругость диссоциации сульфата кальция при различных температурах и парциальном давлении кислорода в газе,  $p_{\text{O}_2}$ , кПа:

1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 20

Существенно ускоряет разложение сульфатов взаимодействие их с окислами железа, кремния и в несколько меньшей степени с окисью алюминия. При этом понижается активность окиси кальция, образующейся по реакции (5.19), благодаря чему улучшаются термодинамические условия процесса разложения сульфатов кальция или бария:  $\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{CO}$ ;  $2\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 2\text{C} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{CO}$ ;  $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = \text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{CO}$ . При этом одновременно снижаются температуры начала протекания реакций диссоциации сульфатов.

Скорость протекания приведенных выше реакций увеличивается в случае образования некоторого количества расплава, так как при этом растет поверхность контакта реагирующих фаз. Ускорение процессов разложения сульфатов в результате их взаимодействия с компонентами рудной части шихты наглядно иллюстрируют данные А. Д. Маркова (рис. 5.12).

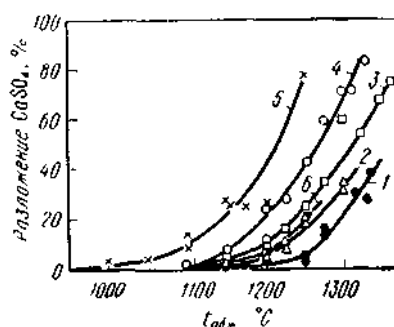


Рис. 5.12 - Влияние добавок на процесс разложения сульфата кальция при продолжительности обжига в токе азота 30 мин: 1 - 100%  $\text{CaSO}_4$ ; 2 - 90%  $\text{CaSO}_4$  + 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3 - 70%  $\text{CaSO}_4$  + 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 4 - 50%  $\text{CaSO}_4$  + 50%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 5 - 70%  $\text{CaSO}_4$  + 30%  $\text{SiO}_2$ ; 6 - 70%  $\text{CaSO}_4$  + 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, можно сформулировать следующие условия успешного протекания процессов десульфурации. Для удаления сульфидной серы необходимы: а) окислительная газовая среда; б) умеренные температуры, не приводящие к оплавлению поверхности рудных зерен. Для удаления сульфатной серы необходимы: а) нейтральная газовая среда; б) высокие температуры; в) умеренное количество жидких фаз (расплава).

Присутствие в агломерационной шихте и в окатышах карбоната кальция или окиси кальция в сильной степени ухудшает процесс десульфурации. Изучение этого вопроса показало, что решающим здесь оказывается процесс

сульфатизации — двуокись серы, поступившая в газ в результате окисления сульфидов, может «захватываться», окисью кальция и другими известьсодержащими материалами:  $\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 + \text{SiO}_2$ . В дальнейшем сульфит кальция превращается в сульфат:  $\text{CaSO}_3 + 1/2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$ .

Понижение концентрации кислорода в газе (за счет увеличения содержания  $\text{CO}_2$ ) замедляет сульфатизацию (см. рис. 5.11). Экспериментально установлено, что наиболее интенсивно сульфат кальция образуется в интервале температур 700-900 °С. Характерно, что при обжиге окатышей при температурах 500-600 °С степень удаления серы выше, чем при 700-900 °С. При медленном нагреве до 1000-1100 °С практически вся сера остается в окатышах в результате сульфатизации.

«Захват» двуокиси серы из газовой фазы и последующее образование сульфата кальция значительно облегчены в случае наличия влаги на поверхности частиц известняка и других материалов. Превращения серы при этом можно представить следующим образом: 1) растворение  $\text{SO}_2$  в воде; 2) образование  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ ; 3) образование водного сульфита кальция:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; 4) образование безводного сульфита кальция (при температурах выше 150 °С):  $\text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ .

Эксперименты и практика показали, что замена части окиси кальция во флюсе на окись магния заметно улучшает процесс десульфурации, так как сульфат магния как менее прочное соединение начинает разлагаться при более низких температурах - около 950 °С.

*б. Особенности процессов десульфурации при агломерации и обжиге окатышей.* Особенно сильное влияние на процессы удаления серы при агломерации оказывает концентрация твердого топлива в шихте. Так, при спекании руд, содержащих сульфидную серу, оптимальное содержание углерода составляет 2,5-3,5% (рис. 5.13). Ухудшение десульфурации при более низком содержании углерода в агломерационной шихте обусловлено понижением температур в слое и соответствующим снижением скоростей химических реакций. Снижение степени десульфурации при высоком содержании углерода в шихте вызвано не только чрезмерным развитием

жидких фаз, отрицательная роль которых отмечалась ранее, но и снижением концентрации свободного кислорода в агломерационном газе.

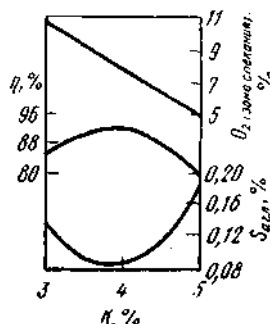


Рис. 5.13 - Влияние содержания коксовой мелочи в агломерационной шихте (K) на степень удаления серы  $\eta$

При производстве неофлюсованного агломерата из железорудных материалов, содержащих до 2 % S, удается получить годный агломерат, содержащий 0,05-0,07 % серы. Степень десульфурации при этом достигает 95-98 %.

Исследования М.С. Быкова (СМИ) показали, что при агломерации сера удаляется в виде  $\text{SO}_2$  (80%),  $\text{SO}_3$  (10%),  $\text{H}_2\text{S}$  (~2-3 %) и элементарной серы (6-8%). При этом 55-70 % ее выгорает в зоне интенсивного нагрева, 20-30 % в зоне плавления и 3-10 % из охлаждающегося агломерата.

Степень удаления при агломерации сульфатной серы значительно ниже: 60-80 %; при этом оптимальное содержание углерода в шихте составляет 5-6 %. Содержание серы в готовом агломерате может достигать до 0,2 %.

Особенностями процесса *обжига окатышей*, влияющими на степень десульфурации, являются: а) образование незначительного количества расплава (вследствие более низких температур, чем при агломерации); б) большее время воздействия повышенных температур на материал: 5-10 мин (при агломерации 2-2,5 мин); в) меньшая удельная поверхность окатышей в слое; г) большая удельная поверхность концентрата и известняка и поверхность их контакта.

При производстве неофлюсованных окатышей максимальная степень десульфурации достигается при высоком содержании кислорода в газе. В случае обжига офлюсованных окатышей наилучшие условия десульфурации наблюдаются при низком содержании кислорода и высоком двуокиси углерода и азота (даже если в исходных материалах сера находится в виде сульфидов). Недопустим обжиг сернистых окатышей в восстановительной среде. При этом,

во-первых, увеличивается количество жидкой фазы в результате образования легкоплавких эвтектик на основе FeO-FeS и, во-вторых, образуется прочный сульфид кальция при разложении сульфата кальция. Оба эти фактора ухудшают процесс десульфурации.

Представляет интерес кинетика удаления серы из окатышей на обжиговой ленточной машине (рис. 5.14). Некоторое количество серы (10-15 %) удаляется в зоне подогрева. Однако большая часть выгорающей серы поглощается находящимися ниже слоями окатышей и сульфатизируется. Интенсивное удаление серы из слоя происходит в зоне обжига начиная с температуры 1000°C и выше.

Неодинаковой оказывается степень десульфурации и по высоте слоя окатышей: при среднем содержании серы в окатышах 0,07 % в верхнем слое оно составило 0,01 %, а в самом нижнем 0,27 %. Это обусловлено неодинаковым температурно-тепловым полем по высоте слоя. Окатыши нижнего слоя подвергаются воздействию более низких температур и в течение меньшего времени, чем окатыши горизонтов, расположенных выше.

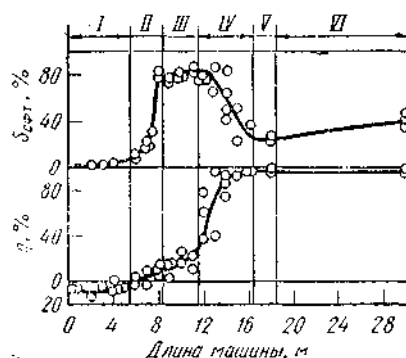


Рис. 5.14 - Характеристика процесса десульфурации окатышей по длине обжиговой машины ( $S_{сфт}$  — доля серы в окатышах в форме сульфатов;  $\eta$  — степень десульфурации): I-VI — зоны машины (сушки, подогрева, обжига, рекуперации и охлаждения)

#### в. Поведение других элементов.

**Мышьяк** - один из элементов, ухудшающих качество сталей, - встречается в железных рудах относительно редко. Присутствует в рудах в виде следующих соединений:  $As_2S_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $AsS$ ,  $FeAsS$ ,  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $FeHAsO_3 \cdot nH_2O$  и др. В условиях агломерации мышьяк может удаляться с газом в виде  $As_2O_3$  (при температурах выше 275-320 °C) и  $AsH_3$ . Для перевода пятивалентного мышьяка

в трехвалентный, который можно удалить при агломерации, требуется восстановительная атмосфера, т.е. повышенный расход топлива шихты. Степень удаления мышьяка при агломерации в лучшем случае достигает 50 %. Присутствие в шихте известняка резко снижает степень удаления мышьяка.

В лабораторных условиях опробовано несколько способов, повышающих степень удаления мышьяка: введением в состав шихты хлорирующих добавок ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  и др.), обработкой агломерата водяным паром при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  и др. Однако эти способы дороги и в практике агломерации не используются.

*Фосфор* содержится в железных рудах в виде вивианита  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , фтор- и хлорапатита  $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaF}_2$ ,  $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaCl}_2$ . При агломерации фосфор не удаляется и полностью переходит в агломерат.

*Свинец, цинк* присутствуют в рудах в виде оксидов или сульфидов. При обычных условиях агломерации удалить их практически не удастся. Однако при необходимости, используя хлорирующие добавки (2-3 %  $\text{CaCl}_2$ ), можно удалить до 90 % свинца и до 65 % цинка.

Цинк, свинец не входят в состав чугуна. Вредное действие этих элементов заключается в энергичном разрушении футеровки шахты, распара, заплечиков и горна доменной печи (цинк) и лещади печи (свинец).

Кроме  $\text{SO}_2$  продуктом реакции окисления сульфидов:  $\text{ZnS}$  (сфалерит) и  $\text{PbS}$  (галенит) являются  $\text{ZnO}$  и  $\text{PbO}$ . При агломерации (обычные условия 3-6 %  $\text{C}$  в шихте) цинк почти не удаляется. При расходе углерода 10-11 % может быть удалено до 20 %  $\text{Zn}$ .

Особенностью процесса является то обстоятельство, что восстановление  $\text{Zn}$  окисью углерода или твёрдым углеродом заканчивается выше точки его кипения ( $906\text{ }^\circ\text{C}$ ). Возгоняющийся цинк может немедленно окисляться кислородом, а при температурах  $600\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$  также окисью углерода. Оксид цинка вновь осаждается ниже зоны горения.



## РАЗДЕЛ 6

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОКУСКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

#### 6.1 Понятия и термины в теории спекания

При оценке и анализе процессов спекания, происходящих при окусковании железорудных материалов методами агломерации и обжига окатышей, использованы установившиеся понятия и термины.

Строение кристаллических тел. Твердые кристаллические тела можно классифицировать, как имеющие кристаллическую решетку с ионной, ковалентной, молекулярной, металлической и водородной связями.

Ионная связь – электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами. Ковалентная связь – создает устойчивость строения электронных оболочек, при которой пара электронов одновременно принадлежит двум атомам.

Силы Ван-дер-Ваальса – слабые электростатические силы между атомами и молекулами, обусловленные флуктуационным дипольным моментом, меняющимся с мгновенным положением электронов.

Силы, действующие между атомами в твердых телах, подобны этим связям с тем, однако, добавлением, что атомы в кристаллических твердых телах размещаются периодически, так чтобы силы электростатического отталкивания были минимальными и образовались связи, соответствующие энергетически наиболее выгодным углам и расстояниям решетки. Главной характеристикой, определяющей энергию и тип связи, является распределение электронов между атомами и молекулами.

Соединения металлов с кислородом имеют в основном ионный характер. Ионная связь характеризуется низкой электропроводностью при низкой температуре и высокой ионной проводимостью при высоких температурах. Прочность ионной связи увеличивается с ростом заряда.

Ковалентные кристаллы (алмаз, карбид кремния и др.) обладают высокой твердостью, низкой электропроводностью при низкой температуре, высокой температурой плавления.

Наряду с названием «кристалл» часто встречается термин «зерно»,

причем эти термины употребляются как синонимы. Их следует различать и применять более строго. Зернов следует считать отдельную частицу, граничащую снаружи с газовой фазой. Оно может быть как пористым, так и плотным в зависимости от способа получения и в свою очередь состоять из нескольких кристаллов. Поведение зерен при спекании определяется основными установленными закономерностями. В спекшихся материалах фактически присутствуют кристаллы, имеющие межкристаллическую поверхность раздела, отделяющую их от других кристаллов или стеклофазы.

Характеристикой спеченного продукта являются текстура и структура. Под структурой подразумевают совокупность морфологических особенностей строения минерального агрегата, обусловленную формой, размерами и способом сочетания кристаллических зерен минералов. Текстурой считают черты строения горной породы, которые обусловлены формой, размерами и пространственными соотношениями минеральных агрегатов, слагающих породу и отличающихся один от другого каким-либо особенностями состава, а иногда и структуры.

Поверхности и границы раздела между различными фазами имеют большое значение при изучении процессов, протекающих при обжиге окатышей. Обычно состояние поверхности характеризуют поверхностным натяжением и поверхностной энергией. Для жидкости эти величины равны между собой, для твердого тела они различны. У кристаллов поверхности с разными кристаллографическими ориентациями имеют различные величины поверхностной энергии. Те из поверхностей, которые совпадают с плоскостями плотнейшей упаковки атомов, имеют наименьшую поверхностную энергию и, следовательно, наиболее стабильны (табл. 6.1).

Многие явления, связанные с влиянием поверхностей и границ раздела фаз на процесс, обусловлены тем обстоятельством, что наличие поверхностной энергии приводит к возникновению разницы давления в среде над разными участками искривленной поверхности. При этом на участках с большей кривизной растет давление пара или растворимость, в большей мере при спекании частиц с малыми размерами.

Перемещение атомов в твердых и жидких телах. Для протекания химических или структурных изменений в твердой фазе необходимо перемещение атомов. Возможны различные механизмы этого явления. Одним

из них может быть перемещение атомов из нормальных узлов решетки в расположенную рядом вакансию. Вакансии существуют в каждом кристалле при всех температурах, отличных от абсолютного нуля. Скорость, с которой протекает диффузия атомов в этом случае, зависит от легкости перемещения атома из нормального узла в вакантный и от концентрации вакансий.

Таблица 6.1

Экспериментальные значения поверхностной энергии различных материалов в вакууме или инертной газовой среде

Материал	Состояние*	Температура, °С	Поверхностная энергия, эрг/см <sup>2</sup>
<i>Вода</i>	Ж	25	72
<i>FeO</i>	Ж	1420	585
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	Ж	2080	700
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	Тв	1850	905
<i>MgO</i>	Тв	25	1000

Другим возможным механизмом может быть движение атомов по междоузлиям. Если атомы переходят из нормального узла решетки в междоузлие, то они далее легко перемещаются по кристаллу из одного междоузлия в другое. Одним из вариантов этого процесса является так называемый «эстафетный» механизм, при котором атом, находившийся в междоузлии, переходит в нормальный узел, выталкивая ранее находившийся там атом в новое междоузлие.

Действительный механизм процесса в данной системе определяется относительной величиной энергии, требующейся для протекания этого процесса. Диффузионные процессы, как правило, во многом определяют скорость химических реакций и спекания.

Количественно протекание диффузии характеризуется двумя законами Фика:

$$I = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (6.1)$$

где  $I$  — диффузионный поток (количество вещества в единицу времени на единицу площади);

$C$  — концентрация вещества в единице объема;

$x$  — расстояние в направлении диффузии;

$D$  — коэффициент диффузии (обычно имеет размерность  $\text{см}^2/\text{сек}$ );

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (6.2)$$

или, если коэффициент диффузии не зависит от концентрации,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.3)$$

где  $t$  — время.

Атом при перемещении из одного положения в решетке в другое должен пройти через промежуточное положение с высокой энергией. Величина необходимой для этого энергии называется энергией активации процесса, а температурная зависимость диффузии может быть представлена выражением

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (6.4)$$

где  $E$  — кажущаяся энергия активации диффузии.

Величина коэффициента диффузии и его изменение с температурой зависят прежде всего от концентрации дефектов кристаллической решетки (вакансий или ионов в межузлиях), энергии активации их перемещения по решетке. Как правило, на кривой зависимости между температурой и коэффициентом диффузии различают два участка: низкотемпературный, во многом определяемый наличием примесей (так называемая примесная область диффузии) и высокотемпературный (собственно область диффузии).

Отличие протекания диффузии в жидкостях обусловлено иным строением решеток у этих систем. Диффузия здесь характеризуется высокими значениями коэффициентов диффузии и низкими значениями энергии активации, ибо решетка жидкости имеет высокую степень неупорядоченности. В кристаллах диффузия вдоль границ зерен, где решетка менее упорядочена, должна идти быстрее, чем в объеме кристалла. Точно также и подвижность атомов на поверхности кристалла должна быть больше, чем внутри кристалла. Таким образом, при низких температурах должна превалировать диффузия по поверхности и границам зерен, а при высоких — объемная диффузия.

## 6.2 Спекание в твердой фазе

### 6.2.1 Физико-химические процессы при агломерации и обжиге окатышей

Спекание агломерата и обжиг окатышей сопровождается рядом физических и химических процессов, таких как термическое разложение, химические реакции в твердой и жидкой фазах, модификационные превращения растворение и кристаллизация, образование новых фаз и др. Эти процессы накладываются друг на друга во времени и температуре, и разделять их довольно трудно; обычно их объединяют под одним термином - спекание.

В результате спекания насыпная масса шихты превращается из конгломерата слабосвязанных силами трения и адгезии частиц в единое тело с прочными межатомными связями. В качестве критерия, количественно характеризующего спекание, принято считать степень уплотнения или упрочнения материала.

Основной движущей силой спекания является свободная поверхностная энергия частиц на границах раздела фаз (кристалл - газ, жидкость - газ). По мере спекания свободная энергия системы уменьшается вместе с уменьшением межфазовых поверхностей раздела. В зависимости от роли жидкой фазы при спекании различают спекание в присутствии расплава. Спекание без участия жидкой фазы, характерно для чистых оксидов.

Это связано с тем, что в оксидных материалах, содержащих незначительное количество примесей, при температурах обжига жидкая фаза практически не образуется. Если же какое-то количество жидкости и образуется за счет неконтролируемых примесей, то оно настолько мало, что ее стягивающее и растворяющее действие не играет значительной роли в процессе спекания.

Основы твердофазового спекания заложены в работах физиков Я.И. Френкеля, Б.Я. Пинеса, Я.Е. Гегузина.

На первой (начальной) стадии спекания частицы припекаются друг к другу, при этом происходит увеличение площади контакта между ними и, как правило, сближение их центров. Отдельные частицы сохраняют структурную индивидуальность, контакты между ними еще так малы, что поры сообщены между собой и представляют непрерывную фазу.

На второй (промежуточной) стадии спекания дальнейшее увеличение площади контакта между частицами приводит к смещению границ и образованию сплошного пористого тела. Замкнутых пор еще нет, а конфигурация границ исходных контактов между частицами изменилась независимо от своего начального расположения. Практически можно считать непрерывной как поровую, так и твердую фазу.

На третьей (заключительной) стадии в спекающемся теле имеются лишь замкнутые, изолированные друг от друга поры в непрерывной твердой фазе, и уплотнение его есть результат уменьшения числа и общего объема этих пор.

### 6.2.2 Возможные механизмы переноса вещества в область контакта

В начальной стадии спекания перенос вещества в область контакта (на примере соприкасающихся сфер) может осуществляться с помощью следующих процессов: испарения — конденсации, диффузионно-вязкого течения, диффузии поверхностной и объемной. Действие каждого из них приводит к изменению площади контакта между частицами, поэтому кинетика всех названных процессов может быть описана уравнением:

$$x = kR^m \tau^n, \quad (6.5)$$

где  $x$  — радиус контактной площадки;

$R$  — радиус частиц;

$m$  и  $n$  — экспоненты, зависящие от механизма спекания;

$k$  — константа, зависящая от температуры, геометрии и свойств материала частиц.

Перенос вещества по механизму испарение — конденсация осуществляется под влиянием разности равновесных давлений пара вблизи вогнутых и выпуклых участков поверхности контактирующих частиц. Модель этого механизма изображена на рис. 6.1 (а). Стрелки на рисунке показывают испарение вещества с выпуклой поверхности частиц, где упругость пара больше, чем над вогнутой поверхностью, а также конденсацию его в зоне контакта и в дальнейшем у образующейся перемычки. По мере увеличения площади контакта (при этом повышается прочность материала) перенос вещества замедляется вследствие уменьшения кривизны поверхности перемычки. По мнению Я.И. Гегузина, при малых давлениях инертного газа увеличение радиуса контактной площадки происходит по закону  $x \approx (R\tau)^{1/3}$ .

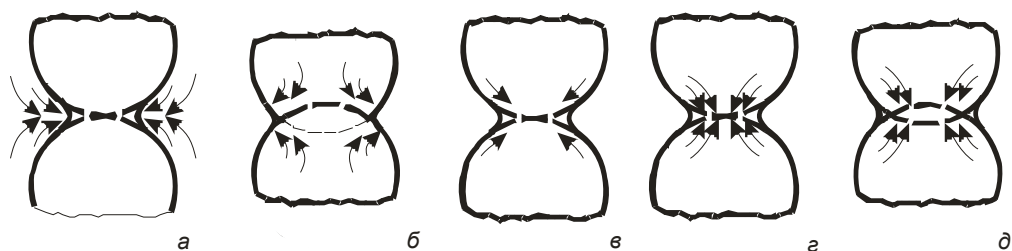


Рис. 6.1 - Схема различных механизмов начального спекания твердых сферических частиц (стрелки показывают перемещение вещества):

а — испарение — конденсация; б — вязкое течение; в — поверхностная диффузия; г — объемная диффузия; д — объемная диффузия при наличии границ

Большие давления инертного газа оказывают влияние на рост перемычки, и увеличение контактной площадки подчиняется зависимости  $x \approx \left( R^2 \tau / p_z \right)^{1/5}$ , где  $p_z$  — давление инертного газа.

Увеличение площади контакта в этом случае не сопровождается сближением центров спекающихся частиц, т.е. усадкой, так как вещество переносится в область контакта не из внутренней части зерен, а с их поверхности. В конечном счете, это делает частицы эллипсоидными.

При диффузионно-вязком течении площадь контакта увеличивается вследствие направленного перемещения атомов из объема частиц к контактной перемычке (рис. 6.1 (б)). В кристаллических телах течение вещества может происходить вследствие диффузионно-вязкого преобразования формы мозаичных блоков или диффузионного движения дислокаций и обусловлен кривизной поверхности приконтактной перемычки и самих частиц. Вогнутая поверхность контакта создает растягивающие усилия, а выпуклая поверхность частиц — сжимающие, что обуславливает соответствующее направление потока вещества.

Кинетика спекания сферических частиц вследствие вязкого течения для аморфных веществ может быть определена в соответствии с уравнением:

$$x \approx \left( R \tau / \eta \right)^{1/2}, \quad (6.6)$$

где  $\eta$  — коэффициент вязкости, связанный с коэффициентом объемной самодиффузии соотношением  $\eta \approx D_V^{-1}$ .

Вязкое течение вещества в область контакта сопровождается увеличением площади приконтактной перемычки, а также сближением центров контактирующих частиц.

Перенос вещества в область контактной перемычки с помощью механизма поверхностной диффузии (рис. 6.1 (в)) осуществляется вследствие перемещения как адсорбированных, легко подвижных атомов, так и атомов в тонком приповерхностном слое, имеющих в связи с наличием дефектов структуры большую диффузионную подвижность, чем атомы в объеме.

Рост контактной перемычки при переносе вещества вследствие диффузии атомов (и вакансий) по поверхности определяется формулой  $x \approx (D_s R^3 \tau)^{1/3}$ , где  $D_s$  – коэффициент поверхностной самодиффузии.

Увеличение площади контакта в этом случае, как и при переносе вещества через газовую фазу, не сопровождается сближением центров частиц.

Процесс спекания с помощью объемной диффузии может реализовываться в двух различных вариантах в зависимости от наличия или отсутствия границ между элементами структуры, которые могут играть роль источника и стока вакансий (рис. 6.1 (г, д)).

При отсутствии таких границ диффузионный поток атомов в область контактной перемычки направлен от выпуклых поверхностей контактирующих сфер в результате разности концентраций вакансий на вогнутой поверхности перемычки и выпуклой поверхности частицы. Величина контактной площадки изменяется в соответствии с формулой  $x \approx (D_v R^2 \tau)^{1/2}$ .

При наличии границы, разделяющей частицы, поток вакансий направлен к ней от области, прилегающей к вогнутой поверхности контактной перемычки. При этом граница как бы разрыхляется (происходит уменьшение ее плотности с одновременным увеличением толщины). Однако структура границы при данной температуре определяется взаимной ориентацией граничащих элементов структуры, поэтому ее плотность и соответственно толщина возвратятся к исходному состоянию, а вакансии, вызвавшие разрыхление, будут поглощены при ее перестройке. Поскольку диффузия атомов происходит в обратном направлении, поток вещества выносится от границы к вогнутой поверхности перешейка, в результате чего расстояние между центрами частиц уменьшается, происходит усадка и уплотнение системы. Изменение площади



контакта подчиняется такому же закону, как и в случае механизма объемной диффузии, с той разницей, что коэффициент пропорциональности имеет большее значение. Другими словами, площадь контакта в случае, когда частицы разделены границей, должна расти быстрее, чем при отсутствии такой границы. Еще одно и самое существенное различие рассмотренных вариантов механизма объемной диффузии заключается в отсутствии усадки в первом и наличии ее во втором случае. При этом усадка при изотермическом спекании подчиняется зависимости  $\Delta l/l_0 \approx (D_v \tau / R^3)^{2/5}$ , причем коэффициент пропорциональности зависит от свойств частиц, в первую очередь от коэффициента поверхностного натяжения.

В реальных условиях при спекании порошков часто одновременно действует несколько механизмов. Основным механизмом переноса массы в начальный период является объемная или поверхностная диффузия вакансий. Другие механизмы редко бывают определяющими.

Большое влияние на кинетику взаимного припекания оказывает также форма спекающихся частиц. Изменение радиуса контактной площадки во времени при этом выражается следующей зависимостью:

$$x = C \tau^{1/(\alpha+\beta+1)} [a(\varphi)]^{-\beta/(\alpha+\beta+1)}, \quad (6.7)$$

где  $a(\varphi)$  — функция, определяемая формой частицы и зависящая лишь от угла  $\varphi$ , отсчитываемого в плоскости контакта;

$\alpha$  и  $\beta$  — постоянные, определяемые соответственно формой крупинки и механизмом спекания.

### 6.2.3 Рекристаллизация

Рассмотрение процесса рекристаллизации обусловлено тем, что во многих работах, посвященных изучению свойств окатышей, понятия рекристаллизации и упрочнения тесно связаны. Поэтому необходимо уточнить, что же такое рекристаллизация и какова ее роль в процессе спекания.

В металлургии под термином «рекристаллизация» понимают процесс повторной кристаллизации, происходящий в твердом теле и сводящийся к процессу изменения размеров зерен и их числа. Рекристаллизация — процесс самопроизвольный и необратимый. Различают три типа рекристаллизации.

Первым типом является рекристаллизация обработки (или истинная, или

первичная рекристаллизация). Обязательным условием для ее протекания является предварительная пластическая деформация. Движущей силой этого процесса является повышенная свободная энергия среды благодаря ее пластической деформации. Рекристаллизация обработки заключается в зарождении и росте новых зерен за счет старых деформированных. Новые зерна получают равноосными, с нормальной решеткой, в которой нет дефектов, возникающих при деформации. Возможно как уменьшение, так и увеличение размера зерен в сравнении с исходным состоянием (в зависимости от соотношения числа центров кристаллизации, линейной скорости их роста, степени деформации и т. д.). Согласно данным А. А. Бочвара

$$T_{\text{рекр}} = (0,3 \div 0,4)T, \quad (6.8)$$

где  $T$  — абсолютные температуры рекристаллизации и плавления.

Окатыши редко подвергаются пластической деформации. В связи с этим первичная рекристаллизация в них обычно не наблюдается.

Вторым типом рекристаллизации, имеющим место при обжиге окатышей, является собирательная рекристаллизация (называемая иногда ростом зерен, или вторичной рекристаллизацией), которая сводится к увеличению размеров зерен. Для нее необязательна предварительная пластическая деформация. В любом тонкозернистом агрегате кристаллов при нагреве до определенных температур существует тенденция к увеличению среднего размера зерен. Наиболее распространенным является мнение, что движущей силой роста зерен является стремление к уменьшению поверхностной свободной энергии. Она уменьшается на величину

$$\Delta F = \sigma V \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (6.9)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;

$V$  — атомный объем;

$r_1$  и  $r_2$  — радиусы кривизны соседних зерен.

Считают, что собирательная рекристаллизация происходит не путем зарождения и роста зародышей, а путем перемещения границы зерен.

При наличии посторонних включений энергия, необходимая для движения межзеренных границ, увеличивается, в связи с чем рост зерен затрудняется. В процессе производства окатышей влияние включений на рост зерен всегда имеет место благодаря наличию пор. При этом рост зерен может

задерживаться вплоть до того момента, пока пористость не уменьшится до некоторой величины, т. е. пока рост зерен не станет энергетически выгодным.

Для окатышей на ранних стадиях спекания, то есть в реальных условиях обжига, рост зерен до размеров больших, чем размеры частиц, маловероятен.

Третий тип рекристаллизации — аномальная рекристаллизация является частным случаем собирательной рекристаллизации и заключается в преимущественном росте отдельных зерен. Аномальная рекристаллизация часто наблюдается в керамических материалах на основе оксидов, титанатов, ферритов, в которых рост зерен в процессе спекания сдерживается присутствием небольших количеств второй фазы.

#### **6.2.4 Реакции в твердых фазах в процессах окускования железорудного сырья**

Схема процессов, протекающих при нагреве офлюсованных шихт для производства агломерата и окатышей. Под действием высоких температур в обжигаемых окатышах и агломерате происходят сложные физико-химические процессы и полиморфные превращения, определяющие механические и металлургические свойства обожженных окатышей и агломерата. Поскольку в результате суммарная поверхность частиц и свободная поверхностная энергия системы уменьшаются, обжиг является необратимым процессом.

Подготовленная к окускованию шихта состоит из металлоносной части и пустой породы, причем в концентратах и рудах разных месторождений соотношение этих частей различно. В процессе обжига шихта претерпевает изменения:

а) в металлоносной части шихты могут иметь место окисление магнетита в гематит, рекристаллизация магнетита и гематита, разложение гидратов, диссоциации гематита и восстановление оксидов;

б) оксиды пустой породы взаимно реагируют уже при низких температурах в твердом состоянии и при переходе из твердого состояния в жидкое, образуется шлак;

в) происходят реакции в твердом и жидком состояниях между оксидами металлоносной составляющей, пустой породой и флюсами шихты.

Изменения, которыми сопровождается нагрев и обжиг шихты, схематически приведены на рис. 6.2 который дает только общее представление

о температурах протекания отдельных процессов и не отражает всей сложности процесса образования шлакового расплава.

Из схемы следует, что в спекаемых шихтах (для агломерата и окатышей) могут происходить следующие химические процессы: дегидратация, окисление магнетита в гематит, реакции в твердом состоянии, разложение карбонатов, рекристаллизация магнетита и гематита, образование шлакового расплава, десульфурация.

Очередность протекания отдельных процессов можно достаточно точно установить только для температур, меньших  $1100^{\circ}\text{C}$ . В интервале температур  $1100\text{—}1350^{\circ}\text{C}$  происходит сложный процесс образования шлакового расплава. Имеют место и другие взаимосвязанные процессы.

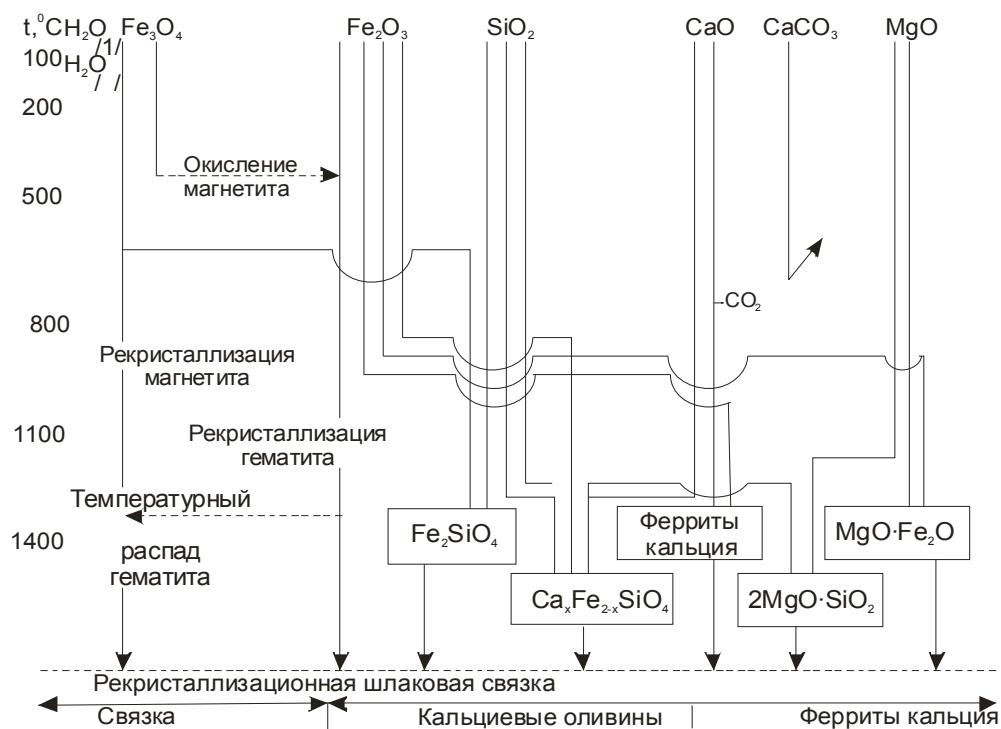


Рис. 6.2 - Схема процессов, протекающих в шихте для окускования

Последовательность протекания процессов можно установить с помощью термогравиметрического анализа. Из термограммы на рис. 6.3 следует, что в окатышах из концентрата, известняка и бентонита прежде всего удаляется вода. Этот процесс заканчивается при  $230\text{—}240^{\circ}\text{C}$ . Уменьшение массы окатыша вследствие удаления воды компенсируется увеличением массы из-за окисления, магнетита в гематит (этот процесс происходит до температуры  $700^{\circ}\text{C}$ ).

При нагреве окатышей до  $440^{\circ}\text{C}$  изменения их структуры и состава не

наблюдали, уменьшалась только доля  $FeO$ . При более высокой температуре ( $460^{\circ}C$ ) появились точечные следы гематита на отдельных зернах магнетита, которые в интервале  $510—520^{\circ}C$  распространились почти на все зерна магнетита. При этой температуре происходит разложение пирита и начинается диссоциация известняка, которая заканчивается при температуре  $900^{\circ}C$ . Увеличение массы происходит вследствие окисления магнетита в гематит. Ниже приводится изменение содержания  $FeO$  в окатышах при нагреве:

$t, ^{\circ}C$	$t_{окр}$	440	510	580	900	1000
$FeO, \%$	24,53	21,40	18,08	13,01	5,27	4,58

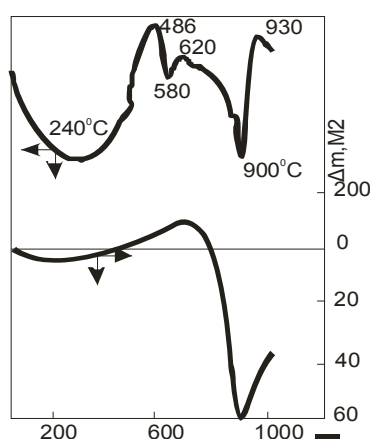


Рис. 6.3 - Термограмма сырого офлюсованного окатыша из концентрата

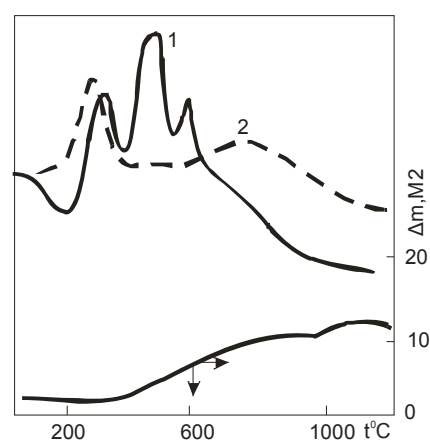
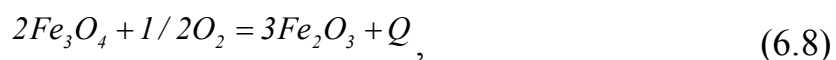


Рис. 6.4 - Термограмма концентрата (1) и чистого магнетита (2)

Окисление магнетита в гематит В решетке  $Fe_3O_4$  находятся 16 октаэдров и 8 тетраэдров, заполненных ионами железа. Расположение ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в решетке до сих пор точно не установлено. Предполагается, что центры тетраэдров образованы ионами  $Fe^{3+}$ , 8 оставшихся ионов  $Fe^{3+}$  и 8 ионов  $Fe^{2+}$  располагаются в октаэдрических субрешетках и взаимно обмениваются электронами. Такое расположение ионов железа возможно только до температуры  $1075^{\circ}C$ , когда отклонение от стехиометрического состава является незначительным. Выше  $1075^{\circ}C$  ввиду недостатка ионов железа в октаэдрах появляются дефекты решетки. И при высших температурах тип решетки остается неизменным, а изменяются только ее параметры.

Окисление магнетита в гематит выражается уравнением



где  $Q = 230$  кДж/моль.

Продукт окислительной реакции  $Fe_2O_3$  может существовать в виде двух модификаций: устойчивой ниже  $300^\circ\text{C}$   $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ , имеющей кубическую решетку, и  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ , имеющей ромбоэдрическую решетку типа корунда.

Окисление магнетита протекает по схеме: магнетит  $Fe_3O_4 \rightarrow$  маггемит  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ,  $\rightarrow$  гематит  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ . Превращение магнетита в  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$  не связано с перестройкой решетки. Решетка изменяется незначительно, ее параметр уменьшается от 0,841—0,838 в  $Fe_3O_4$  до 0,832 нм в  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ . Магнетит имеет решетку типа шпинели, но отношение катионов к анионам кислорода равно 0,67.

Фазовый переход  $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3$  связан с увеличением объема на 8,8%, а последующий переход в фазу  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$  связан с уменьшением объема на 7,1%.

Превращения магнетита в  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$  (маггемит) или  $\gamma$ -модификации  $Fe_2O_3$  в  $\alpha$ -модификацию (гематит) являются причиной радикального изменения решетки. В результате образуется решетка типа корунда.

При окислении магнетита в  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$  (гематит) может возникнуть переходной слой, имеющий кристаллическую решетку магнетита, обогащенную кислородом за счет вакантных мест, принадлежащих железу. Число вакантных мест в одной элементарной ячейке изменяется. С их увеличением образуется дефектная решетка, обуславливающая превращение  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$  и  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ . Уменьшение числа вакантных мест, т. е. их заполнение ионами железа, приближает эту фазу по составу к магнетиту. Если одна элементарная ячейка имеет 2,67 вакантных места, то состав, фазы соответствует формуле  $Fe_2O_3$ , т. е. образуется нестабильная фаза  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ .

Аналогичное строение решеток  $Fe_3O_4$  и  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$  и незначительное увеличение количества анионов кислорода являются причиной того, что между магнетитом и гематитом существует ряд твердых растворов. Таким образом, окисление магнетита в гематит можно охарактеризовать схемой:



из которой следует, что твердые растворы, существующие между магнетитом и чистым гематитом, различаются параметрами решетки и степенью окисления. Твердые растворы, содержащие <50% магнетита, обозначаются как маггемо-магнетит, а твердые растворы, содержащие более

50% маггемита. обозначаются как магнето-маггемит.

Окисление магнетита может протекать и при комнатной температуре. Ниже 150—200°C отмечается кинетическое торможение окислительной реакции вследствие перестройки кристаллической решетки  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в решетку  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Поэтому первые признаки окисления магнетита установлены 150—200°C, при которых подвижность частиц является достаточной для их перемещения в кристаллический решетке, но заметное окисление начинается только при 400°C. Выше 600°C скорость окисления магнетита довольно высокая и уже может образоваться чистый гематит. С повышением температуры степень окисления магнетита в гематит растет и при 1000°C процесс заканчивается через 10 мин.

По данным Ю.С. Юсфина и Т.Н. Базилевич, температура начала окисления и окончательная степень окисления зависят от количества и типа примесей в магнетите и от крупности железорудного материала.

Окисление магнетита в гематит является результатом совокупности процессов, протекающих на поверхности оксида, где адсорбируются ионизированные газы, реагирующие с катионами. Окисление протекает и вследствие диффузии электронов и ионов, а также процессов на границе раздела оксидов.

Молекулы кислорода, адсорбированные в "поверхностном" слое, ионизируются по реакции  $2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2e$ ,  $\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$ .

Окисление магнетита протекает только на поверхности, преимущественно в определенных кристаллографических направлениях. Оно начинается с индукционного периода в энергетически благоприятных местах окисленной поверхности с образованием зародышей новой фазы. Скорость образования зародышей, т. е. время существования индукционного периода, зависит от кристаллографической ориентации плоскости магнетита, подверженной окислению. На следующем этапе зародыши растут к центру ячейки магнетита во всех кристаллографических направлениях. С увеличением размера зерен новой фазы увеличивается площадь контакта магнетита с гематитом, вследствие чего скорость окисления магнетита возрастает. Только после образования сплошного слоя новой фазы на поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  скорость окисления начинает уменьшаться, так как следующее превращение связано с уменьшением площади границы раздела между фазами. Кроме этого,

образовавшийся слой новой фазы увеличивает диффузионное сопротивление, что ведет к уменьшению скорости окисления. Скорость окисления можно выразить уравнением

$$(Fe^{2+})_{\tau} = (Fe^{2+})_0 \exp k\tau, \quad (6.9)$$

[где  $(Fe^{2+})_{\tau}$ —количество  $Fe^{2+}$  в момент  $\tau$ ;  $(Fe^{2+})_0$  — исходное количество  $Fe^{2+}$ ;  $k$  — постоянная] и уравнением

$$y = k_1(1 - e^{-k_2\tau}), \quad (6.10)$$

где  $y$  — масса;  $\tau$  — время;  $k_1, k_2$  — постоянные.

Для синтетического магнетита значения  $k_1, k_2$  в зависимости от температуры выражаются уравнениями:

синтетический (искусственный) магнетит:

$$k_1 = -0,0009080t^2 + 0,0126647t + 0,65983, \quad (6.11)$$

$$k_2 = 0,0000340t^3 + 0,0005029t^2 + 0,00255t. \quad (6.12)$$

На рис. 6.5 приведено температурное изменение постоянной реакционной скорости  $k_2$ . Для искусственного магнетита. При низких температурах (200—300°C) энергия активации, вычисляемая по уравнению Аррениуса, составляет 4,467 кДж/моль и при этих температурах соответствует магнетиту. В интервале температур 300—700°C энергия активации составляет 1,239 кДж/моль, при этом окисление протекает таким образом, что магнетит переходит в нестехиометрический магнетит или в гематит. Для интервала температур 700—1000°C энергия активации составляет 28,156 кДж/моль, а в результате окисления образуется гематит.

В окатышах из концентратов, содержащих минимальное количество пустой, породы, окисление магнетита может происходить во всем объеме. Увеличение доли пустой породы и количества шлакового расплава между зернами магнетита ухудшает условия переноса, вследствие чего возникает недостаток кислорода и окисление магнетита прекращается. Условия окисления магнетита ухудшаются при температурах более 1100°C, когда составляющие пустой породы начинают образовывать шлаковый расплав. Увеличение времени температурного воздействия до определенной степени способствует продолжению окисления на поверхностях пустот и пор в магнетите. Гематитовые зерна имеют сферическую форму и образуют многозернистый агрегат с одинаковой оптической ориентацией.



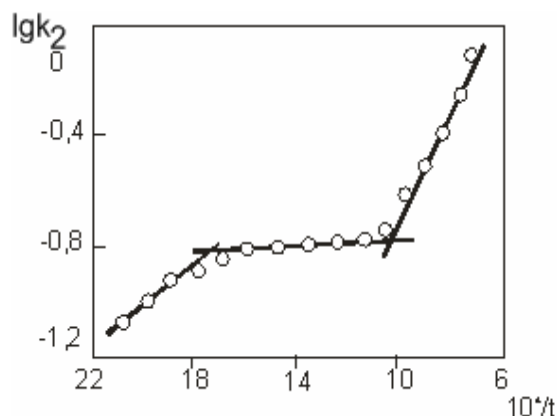


Рис. 6.5 - Логаритм константы скорости реакции для искусственного магнетита в зависимости от выбранной величины температуры

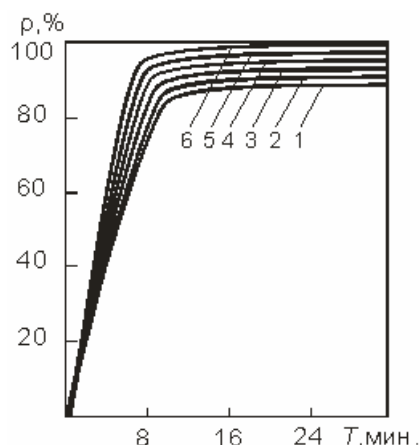
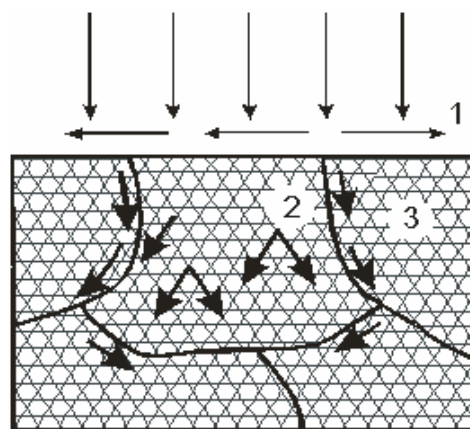


Рис. 6.6 - Зависимость степени окисления окатышей на воздухе из искусственного магнетита от времени при температуре, °С: 1-400, 2-500, 3-600, 4-700, 5-800, 6-900

В одинаковых условиях окисление синтетического магнетита протекает с большей скоростью, чем естественного, из-за влияния пустой породы, влияющей на свойства шлакового расплава. Это заключение следует из сравнения величин, приведенных на рис. 6.6.

На механизм и кинетику окисления магнетита влияют: температура, скорость движения воздуха, парциальное давление кислорода, размер зерен исходного материала и пористость окатышей. Повышение температуры и парциального давления кислорода на границе раздела фаз, зависящее от скорости движения воздуха и пористости окатышей, ведет к увеличению скорости и степени окисления магнетита.

Большинство процессов, протекающих при высокотемпературной обработке окатышей, имеет активационный характер, т. е. для осуществления соответствующей стадии процесса необходима энергия активации, а скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. Окислительные реакции, протекающие при высокотемпературном упрочнении окатышей, могут лимитироваться скоростью химической реакции (на границе фаз), переносом реагирующих веществ и скоростью тепловых процессов.



1 - поверхностная диффузия;  
2 - диффузия через решетку;  
3 - диффузия по границам зерен.

Рис. 6.7 - Схема диффузии при твердофазном спекании при окусковании

### Реакции в твердой фазе

Во время обжига окатышей и спекания агломерата создаются благоприятные условия для химического взаимодействия твердых фаз металлоносной части и пустой породы шихты. Химическое взаимодействие частиц железосодержащей части возможно при условии их хотя бы единичного контакта. Число контактов фаз относится к наиболее важным факторам, влияющим на ход реакций в твердом состоянии. При определенном количестве и качестве реагирующих веществ количество продуктов реакции в твердом состоянии зависит от числа контактов между частицами. Скорость твердофазных реакций является функцией поверхностного натяжения. Объединение двух частиц одинакового диаметра происходит в том случае, если поверхностная энергия новой фазы, образующейся на границе фаз, будет меньше суммы поверхностных энергий исходных составляющих:

$$\sigma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B, \quad (6.13)$$

где  $\sigma_{AB}, \sigma_A, \sigma_B$  — поверхностные энергии соответственно исходных составляющих  $A, B$  и новой фазы  $AB$ .

Объединение частиц протекает двухступенчато и начинается с образования мостика между ними. Если поверхностная энергия образовавшейся фазы больше суммы поверхностных энергий исходных составляющих, то мостик между частицами не образуется.

Образование мостиков в твердом состоянии обеспечивается с помощью

диффузии ионов сквозь кристаллическую решетку (рис. 6.7). Эта диффузия может происходить только в том случае, если ионы преодолеют силы связи в решетке и оставят узлы, в которых они находились при более низких температурах.

На границах зерен кристаллов, где решетка менее упорядочена, диффузия протекает с большей скоростью, чем внутри кристалла. Поэтому при низких температурах преобладают диффузия на поверхности и на границе раздела зерен.

Мелкие частицы имеют большую поверхность, чем крупные, и обладают более значительной диффузионной способностью.

Реакции в твердой фазе могут протекать до полного превращения исходных составляющих  $A$ ,  $B$  в продукт  $AB$  и заканчиваться по достижении равновесного состояния, в котором значение силы сцепления характеризует отношение поверхностных энергий на границе раздела фаз. При одинаковых времени и температуре начала реакций в твердом состоянии количество продуктов этих реакций является функцией скорости процесса. Так как скорость реакций в твердом состоянии является низкой, ее можно только в отдельных случаях сопоставлять со скоростью реакций в жидком состоянии.

Начальное вещество, образующееся на границе раздела реагирующих веществ, имеет всегда одинаковый химический состав, который не зависит от соотношения их концентраций (табл. 6.2).

В целом можно считать, что первыми возникают вещества с наиболее простым строением решетки.

В результате кратковременного и быстрого нагрева обычно образуются только первичные продукты реакций между реагирующими веществами в твердом состоянии. На рисунке 6.8 показано, что реакция имеет зональный характер. Для выравнивания концентраций и получения продукта окончательного состава, как правило, требуется более длительное время. Экспериментально установлено, что количество продуктов реакций в твердом состоянии в значительной степени зависит от температуры и времени реагирования веществ.

В процессах окускования создаются благоприятные условия для протекания твердофазных реакций в металлоносной части шихты, в пустой породе и между ними.

Реагирующие вещества и первичные продукты  
твердофазных реакций

Реагенты	Молекулярные отношения	Первичные продукты
$CaO — SiO_2$	1 : 1; 3 : 2; 2 : 1; 3 : 1	$Ca_2SiO_4$
$MgO — SiO_2$	2 : 1; 1 : 1	$Mg_2SiO_4$
$CaO — Fe_2O_3$	1 : 1; 2 : 1	$Ca(FeO_2)_2$
$CaO — Al_2O_3$	1 : 6; 1 : 2; 1 : 1; 5 : 3; 3 : 1	$Ca(AlO_2)_2$
$MgO — Al_2O_3$	1 : 6; 1 : 1	$Mg(AlO_2)_2$

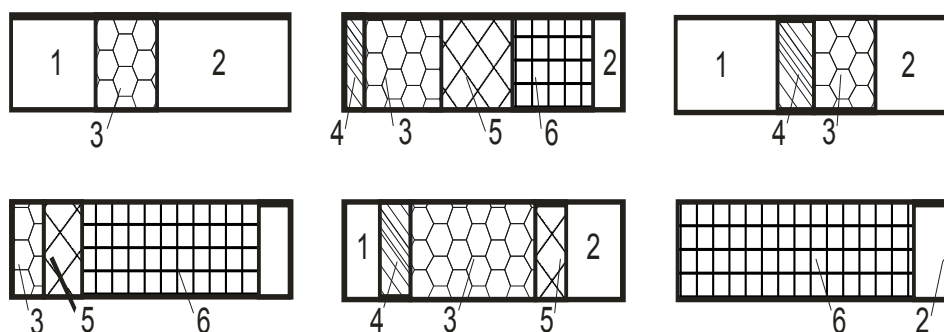


Рис. 6.8 - Схема структуры контактной зоны при взаимодействии  $CaO$  с избытком  $SiO_2$ :

1 —  $CaO$ ; 2 —  $SiO_2$ ; 3 —  $Ca_2SiO_4$ ; 4 —  $CaSiO_5$ ; 5 —  $Ca_3Si_2O_7$ ; 6 —  $CaSiO_3$

В металлоносной части предположительно существуют контакты  $Fe_2O_3 — Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4 — Fe_3O_4$  и  $Fe_3O_4 — Fe_3O_4$ . Контакты на базе магнетита являются неустойчивыми, так как происходит окисление магнетита в гематит. Химические твердофазные реакции могут протекать в неметаллоносной части шихты, а также между металлоносной и неметаллоносной частями.

В табл. 6.3 приведены температуры появления первых продуктов твердофазных реакций. Из таблицы следует, что  $Fe_2O_3$  не реагирует в твердом состоянии с  $SiO_2$ , но образует с ним твердые растворы. Если нагрев осуществляется в нейтральной среде, то реакции между  $Fe_3O_4$  и  $CaO$  не протекают.

Таблица 6.3

Температуры начала твердофазных реакций  $t_{м.р}$ 

Реагенты	Первичные продукты	$t_{м.р}$ , °C
$Fe_2O_3—Fe_2O_3$	—	1050
$Fe_2O_3—SiO_2$	Твердый раствор $Fe_2O_3—SiO_2$	575
$Fe_2O_3—CaO$	$Ca(FeO_2)_2$	610
$Fe_2O_3—MgO$	$Mg(FeO_2)_2$	600
$Fe_2O_3—CaCO_3$	$Ca(FeO_2)_2$	590
$Fe_3O_4—SiO_2$	$Fe_2SiO_4$	990
$Fe_3O_4—MgO, CuO, MnO, NiO$	Твердые растворы данных оксидов в магнетите	800
$FeO—Al_2O_3$	$Fe(AlO_2)_2$	1100
$FeO—MgO$	Магнийевый вюстит	700
$2CaO—SiO_2$	$Ca_2SiO_4$	500-610
$CaO—MgO$	—	690
$MgO—Al_2O_3$	$Mg(AlO_2)_2$	920-1000
$2MgO—SiO_2$	$Mg_2SiO_4$	680

Классификации реагирующих веществ по сродству или по скорости реакций между ними не являются показательными, так как решающими факторами являются количества контактов между реагентами в подготовленных шихтах. Если в шихтах с большой основностью можно, прежде всего обнаружить образование кальциевых ферритов, то этот факт нельзя считать доказательством более высокого сродства между  $Fe_2O_3$  и  $CaO$ , чем, например, между  $CaO$  и  $SiO_2$ . Кроме этого, необходимо иметь ввиду, что реакции, протекающие в твердой фазе, не всегда определяют конечную структуру окускованного продукта. Большая часть продуктов этих реакций при плавлении диссоциирует на более простые составляющие.

### 6.3 Спекание в присутствии расплава

Этот процесс по сравнению со спеканием твердофазным имеет ряд особенностей. Появление жидкой фазы при спекании приводит к увеличению

скорости диффузии компонентов (в жидкости), облегчает перемещение частиц твердой фазы относительно друг друга, способствует заполнению пор.

Обволакивание частиц твердой фазы веществом, образовавшимся при кристаллизации жидкости, придает значительную вязкость материалу, увеличивает прочность на изгиб и при ударных нагрузках, улучшает электро- и теплопроводность. При жидкофазном спекании можно получить практически беспористые изделия. Величина зерна в спеченном продукте может изменяться в широких пределах в зависимости от режимов спекания.

### 6.3.1 Основные элементы теории оксидных расплавов

Широкое распространение получила ионная теория шлаков, суть которой состоит в том, что шлак рассматривается как раствор положительно и отрицательно заряженных ионов. Оксиды металлов при переходе в расплав диссоциируют на катионы металлов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и анион кислорода  $O^{2-}$ . Чем выше заряд и меньше радиус катиона, тем выше энергия взаимодействия его с окружающими ионами кислорода. Поэтому катионы с малыми радиусами находятся в расплаве не в виде простых ионов, а чаще образуют комплексные анионы типа  $Me_xO_y$ .

Такие соединения, как например  $FeO$ ,  $FeS$ ,  $CaO$ ,  $2CaO \cdot SiO_2$ ,  $CaO \cdot Fe_2O_3$ , в расплаве будут представлены следующими ионами:

- характерной особенностью катиона железа, находящегося в расплаве, является непрерывная смена валентности по схеме  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ .
- кремнезем находится в расплаве в виде сложных комплексов  $Si_xO_y$ , образующихся из различных группировок кремнекислородных тетраэдров  $SiO_4^{4-}$ . Комплексные анионы представлены в расплаве катионами металла, которые связаны с анионами кислорода внутренними ковалентными связями. Эти связи комплексных группировок являются направленными (жесткими) и взаимное перемещение анионов в комплексе требует значительно большей энергии, чем в случае чисто ионных связей. Вблизи комплексных анионов будут стремиться располагаться катионы, наиболее способствующие их стабилизации. Так, например, в расплаве  $FeO - CaO - SiO_2$  вблизи кремнекислородных комплексов ионы кальция будут находиться чаще, чем этого можно было ожидать в соответствии с законом случайности.

На механизм и скорость взаимодействия расплава с твердыми частицами

большое влияние оказывают вязкость и поверхностное натяжение расплавов. Именно от соотношения поверхностного натяжения и вязкости во многом зависит степень уплотнения при жидкофазном спекании. Не меньшее значение играет и поверхностное натяжение расплава или его удельная поверхностная энергия, определяющая в конечном счете смачивание твердых частиц расплавом и, следовательно, образование прочной связи между ними.

Применительно к условиям обжига окатышей и агломерации наибольший интерес представляет не истинная вязкость, характеризующая энергию активации движения частиц внутри однородной жидкой фазы, а «кажущаяся» вязкость, определяемая не только силами взаимодействия между частицами жидкости, но и силами трения частиц жидкости о твердые частицы. Железистые расплавы, образующиеся при высокотемпературном нагреве железосодержащих офлюсованных шихт являются гетерогенными, т. е. содержащими мельчайшие взвешенные твердые частички в жидком расплаве.

Твердофазные компоненты (оксиды железа, кальция, силикаты кальция и др.) могут находиться в расплаве не только в случае нагрева до температур, соответствующих области между линиями ликвидуса и солидуса на диаграммах состояния, но и при значительном перегреве над линией ликвидуса. Вязкость гетерогенного расплава определяется вязкостью гомогенного расплава и содержанием в нем твердых частиц:

$$\eta = \eta_0 e^{B_l q}, \quad (6.14)$$

где  $\eta$  — вязкость гетерогенного расплава;

$\eta_0$  — вязкость гомогенного расплава;

$B_l$  — эмпирический коэффициент;

$q$  — содержание твердых фаз.

Поверхностное натяжение определяется энергией, с которой поверхностный слой расплава взаимодействует с нижележащими слоями. Как правило, наблюдается снижение вязкости расплава и рост поверхностного натяжения с увеличением степени ионизации расплава.

Известны два критерия для качественного определения характера влияния добавляемого компонента на поверхностную энергию расплава:

1. Критерий Ребиндера, по которому любой компонент, понижающий температуру плавления расплава, снижает и его поверхностное натяжение.

Однако он не всегда подтверждается на практике.

2. Критерий В. К. Семенченко, наиболее применимый для оксидных расплавов. Согласно его данным компоненты расплава, которые дают ионы, имеющие слабое электрическое поле (ионы, имеющие большой размер и несущие малый заряд), должны снижать поверхностное натяжение, т. е. быть поверхностно активными.

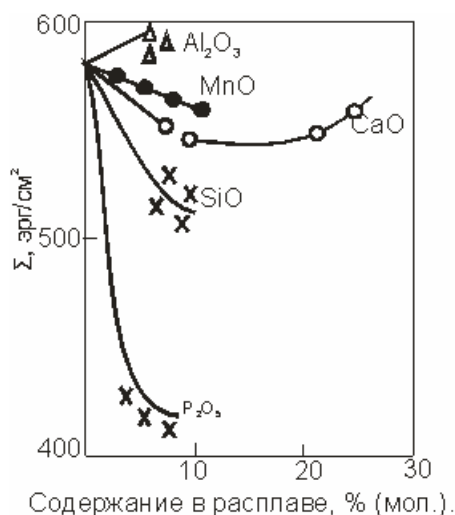


Рис. 6.9 - Зависимость поверхностного натяжения бинарных расплавов закиси железа от их состава

На рис. 6.9 приведена зависимость между поверхностным натяжением расплава и его составом. Присадка кремнезема к расплаву чистой закиси железа снижает его поверхностное натяжение, а присадка окиси кальция сначала понижает его поверхностное натяжение, а затем постепенно повышает до первоначальных значений.

Повышение основности  $(CaO+MgO)/SiO_2$  железосиликатного расплава вызывает повышение степени ионизации расплава за счет снижения содержания поверхностно активного компонента  $SiO_2$ . Повышение основности железосиликатного расплава приводит к снижению его вязкости и росту поверхностного натяжения.

Рост температуры расплава повышает степень его диссоциации, вызывает разупрочнение анионных группировок и ослабление межчастичных связей, что в итоге приводит к снижению вязкости расплава.

Зависимость поверхностного натяжения расплава от температуры имеет более сложный характер. С одной стороны, с повышением температуры



увеличиваются межчастичные расстояния и ослабляется энергия взаимодействия и тем самым снижается поверхностное натяжение. Но с другой стороны, повышение температуры способствует росту степени разрушения кремнекислородных анионов, увеличению степени диссоциации расплава, вследствие чего поверхностное натяжение должно расти. В зависимости от того, какой из факторов превалирует, температурный коэффициент  $\partial\sigma/\partial T$  может иметь положительное, отрицательное или близкое к нулю значение.

Свойства расплава изменяются в зависимости от состава газовой среды. Так, например, уменьшение парциального давления кислорода в газовой фазе способствует переходу трехвалентного железа в двухвалентное. А это в свою очередь приводит к увеличению степени диссоциации расплава и соответствующему росту поверхностного натяжения.

### 6.3.2 Смачивание

Для того чтобы в процессе спекания полиминеральной шихты получить прочное тело, необходимо создать прочные связи на межфазных границах, в частности, на контактах оксидов с силикатным расплавом. Для возникновения сцепления необходим тесный контакт на межфазных границах. В процессах жидкофазного спекания это гарантируется смачиванием, являющимся первым этапом взаимодействия образовавшегося при спекании расплава с твердыми частицами.

Если каплю расплава поместить на поверхность твердого тела, то она либо растечется, либо сохранит форму шарика с малой площадью контакта. Растекание жидкости на поверхности твердого тела будет происходить в том случае, если силы притяжения частиц жидкости к твердому телу будут больше сил взаимного притяжения частиц жидкости. Условием растекания жидкости по гладкой твердой поверхности является уменьшение свободной энергии системы при увеличении площади контакта жидкости с твердой поверхностью.

Прочность сцепления частиц расплава и твердой фазы характеризуется работой адгезии  $Wa$ . Работу адгезии  $Wa$  (работу отрыва капли жидкой фазы от твердой поверхности) находят по формуле:

$$Wa = \sigma_{T-\Gamma} + \sigma_{Ж-\Gamma} - \sigma_{T-Ж} . \quad (6.15)$$

Термодинамическим условием смачивания является уменьшение

свободной энергии системы при замене границ раздела твердое тело — газ и жидкость — газ границей раздела твердое тело — жидкость, поэтому работа адгезии должна быть положительной.

Наибольшее число исследований, посвященных взаимодействию жидкой и твердой фаз, относится к порошковой металлургии, где наиболее подробно изучали системы тугоплавких окисел — металлическая жидкость. Подсчеты молярной работы адгезии для подобных систем, показали, что даже при  $\angle\Theta > 90^\circ$  молярная работа адгезии составляет десятки килокалорий, т. е. силы Ван-дер-Ваальса не в состоянии обеспечить такой энергии. Она может явиться результатом только химического взаимодействия на границе раздела.

К такому же выводу приводит изучение влияния температуры на изменение краевого угла. Уменьшение  $\angle\Theta$  с ростом температуры нельзя объяснить только снижением поверхностного натяжения  $\sigma_{ж-г}$  (оно в общем невелико). Значительное изменение  $\angle\Theta$  можно объяснить только большим изменением  $\sigma_{т-ж}$  вследствие химического взаимодействия с установлением некоторого равновесного состояния, отвечающего каждой температуре.

Возможность развития реакций, которые приводят к образованию переходного слоя, содержащего новые продукты реакции, является главным условием прочного сцепления разнородных материалов.

### 6.3.3 Спекание в присутствии расплава

Различают три стадии спекания в присутствии жидкой фазы: перегруппировка частиц под влиянием течения жидкости, растворение — осаждение и образование жесткого скелета.

*Процессы перегруппировки* удобнее всего наблюдать и изучать в системах, в которых твердая фаза нерастворима в жидкой. При наличии растворимости процессы перегруппировки проявляются в начале уплотнения.

Появление жидкой фазы и достаточно хорошее смачивание ею твердых частиц обуславливают два фактора.

1. Образуются мениски — искривленные поверхности жидкости на стыках частиц в виде манжет или эллипсоидов, либо в замкнутых порах. На этих участках действует капиллярное давление. Для эллипсоидов при полном смачивании ( $\Theta = 0$ ) капиллярное давление:

$$p = \sigma \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right), \quad (6.16)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — радиусы кривизны;

$\sigma$  — свободная удельная поверхностная энергия жидкости.

Для замкнутых сферических пор:

$$p = \frac{2\sigma}{r}, \quad (6.17)$$

где  $r$  — радиус пор.

2. Если на контактах частиц имеется прослойка жидкости, то резко уменьшается трение и заклинивание между твердыми частицами. Подвижность частиц увеличивается, жидкость выполняет роль смазки.

Указанные факторы обуславливают перемещение частиц, что приводит к более плотной упаковке, т. е. уплотнению. По Кингери, уплотнение на этой стадии процесса описывается уравнением:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = n \tau^k, \quad (6.18)$$

где  $l$  — линейный размер;

$V$  — объем спекаемого образца;

$\tau$  — время спекания.

Постоянная  $k$  несколько больше единицы, что соответствует протеканию процесса с ускорением, вызванным уменьшением размеров пор и ростом капиллярного давления.

*Растворение — осаждение.* Этот механизм наблюдается в системах, в которых твердая фаза достаточно растворима в жидкой. Мелкие частицы твердой фазы с меньшим радиусом кривизны обладают повышенной растворимостью. Вследствие этого растворяются мелкие и увеличиваются более крупные частицы. Усадка при этом механизме спекания обусловлена тем, что из-за наличия сжимающих усилий на контактных участках возрастает химический потенциал компонента в твердой фазе, растворимость последнего в жидкости на этих участках увеличивается по сравнению с другими участками твердой частицы.

Вещество твердой фазы перемещается от контактных точек и расстояние между центрами частиц уменьшается, т. е. происходит усадка. Для осуществления этого процесса необходимо, чтобы был доступ жидкости к

контактным участкам, что обеспечивается также достаточным смачиванием.

Уплотнение в процессе растворения — осаждения описывается соотношениями:

для сферических частиц

$$\frac{\Delta l}{l} \approx \tau^{1/3}; \quad (6.19)$$

для призматических частиц:

$$\frac{\Delta l}{l} \approx \tau^{1/2}. \quad (6.20)$$

*Образование жесткого скелета.* Если двухгранный угол в системе достаточно велик, то осуществится непосредственный контакт твердых частиц без прослойки жидкой фазы на нем. В этом случае твердые частицы срастаются. Чем больше они срастаются, тем труднее перемещается жидкость в спекаемом теле. Может возникнуть такое количество связей, что твердая фаза образует непрерывный жесткий скелет. Это приведет к торможению процесса усадки и медленному зарастанию пор.

Таким образом, поведение системы, образованной высокодисперсными твердыми частицами в присутствии жидкой фазы, системы с сильно развитыми поверхностями, распределение фаз в ней, а, следовательно, и свойства самого тела в значительной степени определяются свойствами границ раздела фаз системы (твердое тело — жидкость, твердое тело — газ и жидкость — газ).

Силовое поле, действующее на дисперсные частицы в таком теле, определяется поверхностной энергией межфазных границ. Поэтому распределение жидкости в пористом теле и кинетика спекания прежде всего будут определяться капиллярными свойствами системы, стремящимися перевести систему в состояние с минимумом энергии (т. е. приблизить к равновесию).

При наличии жидкости в количестве, недостаточном для полного заполнения всех пор, распределение ее в пористом теле зависит от величины и соотношения поверхностной энергии на различных границах раздела фаз.

Если жидкость хорошо смачивает твердые частицы и удовлетворяется условие нулевого двухгранного угла, на контакте двух твердых частиц

$$\sigma_{тж} < \frac{l}{2} \sigma_{тг}, \quad (6.21)$$

то жидкость проникает в место контакта, образуются жидкостные манжеты, тем большие, чем больше будет жидкости; объем же пор остается свободным.

Если краевой угол смачивания в  $\Theta < 90^\circ$ , то условие (6.21) не выполняется, жидкость не затекает на контактные участки. Образуются только жидкостные манжеты. Наконец, при  $\Theta > 90^\circ$  жидкость может заполнять лишь объем пор. Система становится неустойчивой, жидкость стремится отделиться от твердого тела. В практике спекания это явление называется «выпотеванием». Из сказанного ясно, насколько велика роль капиллярных явлений в процессах жидкофазного спекания.

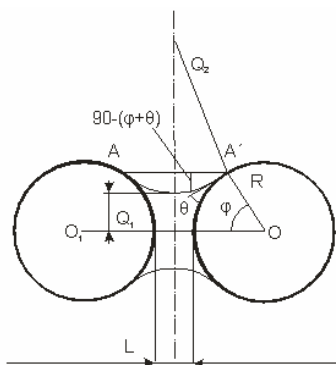


Рис. 6.10 – Две сферические частицы с защемленной жидкостью

Для выяснения закономерностей жидкофазного спекания необходимо знать, как зависят капиллярные усилия в спекаемом теле от различных факторов: краевого угла смачивания, количества жидкости, расстояния между частицами, формы частиц. Приведенные выше уравнения для капиллярного давления не учитывают влияния этих факторов в явном виде и записаны для  $\Theta = 0$ . Проследить эти зависимости можно на модельной капиллярной системе. Такой моделью служат две твердые частицы с защемленной между ними прослойкой жидкости. Закономерности изменения капиллярных усилий для частиц различной формы оказываются существенно различными.

*Сферические частицы.* Полное усилие, стягивающее две частицы с защемленной между ними жидкостью зависят от двух слагаемых:  $F_I$  — определяемого лапласовским перепадом давления на искривленной границе раздела, и  $F_{II}$  — усилия, действующего по периметру соприкосновения жидкости и твердой частицы, определяемого проекцией вектора

поверхностного натяжения у периметра смачивания на данное направление:

$$F = F_I + F_{II}. \quad (6.22)$$

Ранее при изучении капиллярных сил второй член в не учитывался, хотя при достаточном количестве жидкости он вносит существенный вклад в величину капиллярной силы. Рассматривая рис.6.9 для полного капиллярного усилия можно получить:

$$F = \sigma \left[ \pi R^2 \sin^2 \varphi \left( \frac{l}{\rho_1} + \frac{l}{\rho_2} \right) + 2\pi R \sin \varphi \sin(\varphi + \Theta) \right], \quad (6.23)$$

где

$$\rho_1 = R \sin \varphi - \left[ R(l - \cos \varphi) + \frac{l}{2} \right] \frac{l - \sin(\varphi + \Theta)}{\cos(\varphi + \Theta)}; \quad \rho_2 = \frac{R(l - \cos \varphi) + \frac{l}{2}}{\cos(\varphi + \Theta)},$$

при допущении, что  $\cup AA1$  является дугой окружности радиуса  $\rho_2$ ;  $l$  — величина зазора между частицами;  $\varphi$  — угол, величина которого зависит от количества заземленной жидкости между сферическими частицами радиуса  $R$ .

В приведенных формулах не учитывается влияние гравитационного поля на кривизну поверхности жидкости. Поэтому уравнение справедливо либо для малых  $\varphi$  (т. е. малых количеств заземленной жидкости), либо для частиц малого радиуса.

Для  $l=0$  анализ уравнения 6.23 показывает, что с ростом количества жидкости сила, стягивающая частицы, уменьшается,  $F$  — максимально при  $\varphi \rightarrow 0$ , т. е. при исчезающе малом количестве жидкости, при этом уравнение 6.23 переходит в

$$F = 2\pi R \sigma \cos \Theta. \quad (6.24)$$

На рис. 6.10 графически показана зависимость силы от  $\Theta$ , вычисленная по (6.23) для различных количеств жидкости (разное  $\varphi$ ) и постоянных  $\sigma$  и  $R$ .

Из  $F = f(\varphi, \Theta) = 0$  можно найти значения  $\varphi$  и  $\Theta_{кр}$ , при которых стягивающая капиллярная сила исчезает ( $F=0$ ).

Решением является условие

$$\Theta_{кр} = 90 - \frac{\varphi}{2}. \quad (6.25)$$

Это соотношение имеет важное значение. При  $\Theta$  и  $\frac{\varphi}{2}$  в сумме не

превышающих  $90^\circ$ , действуют сжимающие усилия, при  $\Theta + \frac{\varphi}{2} > 90^\circ$  частицы расталкиваются.

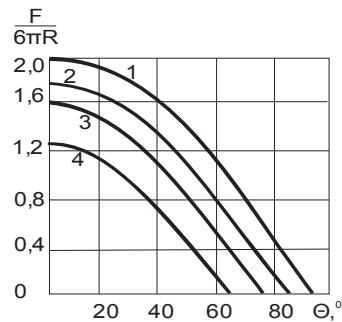


Рис. 6.11 - График зависимости величины, пропорциональной сжимающему усилию между двумя сферическими частицами, от  $\Theta$  при различных  $\varphi$ :

1 —  $\varphi = 0$ ; 2 —  $\varphi = 10$ ; 3 —  $\varphi = 30$ ; 4 —  $\varphi = 50$

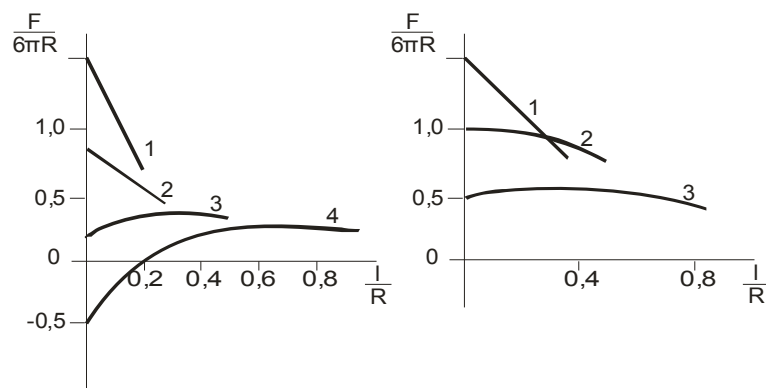


Рис. 6.12 - График зависимости величины, пропорциональной стягивающей силе, от величины зазора между сферическими частицами ( $l/R$ ) при различных

$\varphi$  и  $\Theta$

$a$  — ( $\varphi = 30^\circ$ ): 1 —  $\Theta = 0^\circ$ ; 2 —  $\Theta = 50^\circ$ , 3 —  $\Theta = 70^\circ$ , 4 —  $\Theta = 90^\circ$ ;  $b$  — ( $\varphi = 50^\circ$ ):

1 —  $\Theta = 0^\circ$  2 —  $\Theta = 30^\circ$ , 3 —  $\Theta = 50^\circ$

Изменение краевого угла смачивания меняет характер зависимости стягивающей силы от расстояния между частицами. На рис. 6.11 представлен характер зависимости величины, пропорциональной стягивающей силе, от относительной величины зазора между частицами при различных  $\varphi$  и  $\Theta$ .

*Несферические частицы.* Частишки шихты для окускования часто имеют форму пластинок, призм и многогранников. Характерным в этих случаях является контакт вершины многогранника одной частицы с плоскостью грани

другой. Его можно рассматривать как контакт вершины конуса с плоскостью, для которого стягивающее усилие, как и для сферических частиц, определяется двумя слагаемыми.

Рассмотрение схемы этого контакта (рис. 6.12) приводит к соотношению

$$F = \sigma \left[ \pi a^2 \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) + 2\pi a \cos \alpha \right], \quad (6.26)$$

где

$$\rho_1 = a \left[ 1 - \frac{1 - \cos \alpha}{\tan \alpha (1 + \sin \alpha)} \right]; \quad \rho_2 = a \left[ 1 - \frac{a}{\tan \alpha (1 + \sin \alpha)} \right].$$

Аналогично может быть получена формула для неполного смачивания ( $\Theta \neq 0$ ) и при величине зазора, отличном от нуля. Из (6.26) следует, что стягивающая частицы сила должна расти с увеличением объема защемленной жидкости при  $\Theta = 0$ , а не уменьшаться, как для сферических частиц.

На рис.6.13 показано, как эксперимент согласуется с расчетом. Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений позволяет использовать приведенные формулы для расчета усилий в капиллярных системах при жидкофазном спекании. Можно проиллюстрировать применимость приведенных выше закономерностей в процессах жидкофазного спекания.

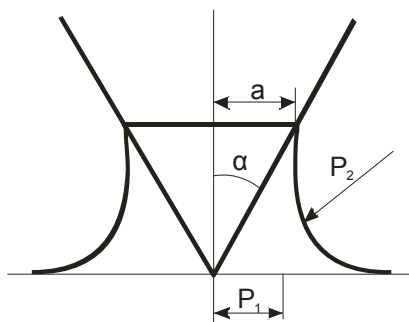


Рис. 6.13 - Схема контакта конус  
— плоскость

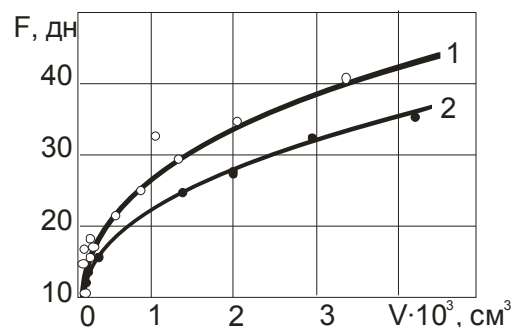


Рис. 6.14 - График зависимости  
стягивающей силы от количества  
жидкости в контакте конус—плоскость  
(сплошная линия — расчет,  $\alpha = 96^\circ$ ):  
1 — сталь — масло; 2 — сталь —  
бензиловый спирт



Пропитка пористых тел расплава Самопроизвольная пропитка при контакте пористого тела с жидкостью может осуществляться, если процесс сопровождается убылью свободной энергии системы:

$$\Delta F < 0. \quad (6.27)$$

При постоянных температуре и объеме:

$$\Delta F = \sigma_{ТГ} \cdot \Delta S_{ТГ} + \sigma_{ТЖ} \cdot \Delta S_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \Delta S_{ЖГ}, \quad (6.28)$$

где  $\sigma$  — удельные свободные поверхностные энергии на соответствующих границах раздела фаз,

$\Delta S$  — изменение площади поверхности на тех же границах.

Так как при пропитке  $\Delta S_{ЖГ} = 0$ , то условие (6.27) и (6.28) можно записать в виде:

$$\sigma_{ТГ} \cdot \Delta S_{ТГ} + \sigma_{ТЖ} \cdot \Delta S_{ТЖ} < 0. \quad (6.29)$$

При пропитке  $\Delta S_{ЖГ} = \Delta S_{ТГ}$  превращается в

$$\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} > 0. \quad (6.30)$$

Соотношение (6.30) показывает, что критерием пропитки является разность двух величин, которые в самом общем случае связаны между собой.

Наиболее ясна в этом критерии роль  $\sigma_{ТЖ}$ . Снижение  $\sigma_{ТЖ}$ , например, введением межфазноактивных присадок (при неизменном  $\sigma_{ТГ}$ ) всегда способствует пропитке.

В противоположном направлении действует уменьшение  $\sigma_{ТГ}$ . Однако это заключение справедливо только тогда, когда происходит изменение  $\sigma_{ТГ}$  данного пропитываемого тела в его еще не пропитанной части (например, из-за адсорбции из газа). Выяснение же влияния  $\sigma_{ТГ}$  при замене самого вещества твердого тела при попытке одной и той же жидкостью затруднительно, так как при этом одновременно с  $\sigma_{ТГ}$  обязательно изменяется и  $\sigma_{ТЖ}$ .

Вследствие трудности и недостоверности теоретической оценки и экспериментального определения  $\sigma_{ТГ}$  и  $\sigma_{ТЖ}$  лучше, использовать соотношение

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}, \quad (6.31)$$

условие самопроизвольной пропитки записать в виде

$$\sigma_{ЖГ} \cos \Theta > 0. \quad (6.32)$$

Таким образом, знак  $\cos \Theta$  определяет однозначно возможность пропитки. Только при  $\Theta < 90^\circ$  увеличение  $\sigma_{ЖГ}$  будет облегчать пропитку. Если при  $\cos \Theta > 0$

абсолютная величина  $\sigma_{жг} \cos \Theta$  невелика, то движущая сила процесса пропитки окажется небольшой, и для успешного осуществления пропитки в этом случае может понадобиться применение дополнительного давления. Применяя критерий  $\sigma_{жг} \cos \Theta$ , нужно иметь в виду возможный гистерезис  $\Theta^\circ$  и пользоваться его равновесным значением.

При оценке же скорости пропитки целесообразно использовать значение  $\Theta^\circ$ , которое наблюдается при натекании жидкости, и с теми скоростями, с которыми протекает пропитка. Краевой угол при натекании больше, чем равновесный. Вследствие этого различия иногда может наблюдаться кажущееся несоответствие между расчетами, основывающимися на термодинамическом критерии, и непосредственными наблюдениями. Однако это различие исчезает при достаточно длительном контакте жидкости с пропитываемым телом. Такое несоответствие вызывается кинетическими факторами, которые приобретают первостепенное значение при практическом осуществлении термодинамического дозволенного процесса пропитки.

Теоретическое рассмотрение ламинарного течения жидкости в капилляре круглого сечения под действием капиллярного давления, равного

$$p_s = \frac{2\sigma_{жг} \cos \Theta}{r}, \quad (6.33)$$

приводит к кинетическому уравнению для продвижения мениска жидкости в капилляре

$$l^2 = \frac{\sigma_{жг} \cos \Theta}{2\eta} r \tau, \quad (6.34)$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости,

$r$  — радиус капилляра;

$\tau$  — время пропитки.

Принимается, что внешнее давление ( $p_0$ ) на обоих концах капилляра одинаково и давление столба жидкости

$$p_h = h g \rho, \quad (6.35)$$

где  $h$  — высота столба жидкости;

$g$  — ускорение силы тяжести,

$\rho$  — плотность жидкости гораздо меньше капиллярного, т. е.

$$h g \rho \ll \frac{2\sigma_{жг} \cos \Theta}{r}. \quad (6.36)$$

### Образование расплава при окисковании железорудных материалов

Высокотемпературное упрочнение агломерата и окатышей является сложным вариантом процесса спекания, которое протекает или как твердофазное спекание без жидкой фазы, или как жидкофазное спекание в присутствии определенного количества расплава. Температурная граница, разделяющая твердофазное и жидкофазное типы спекания, зависит от количества и состава пустой породы и от восстановительно-окислительного потенциала газовой фазы. Образование расплава при спекании офлюсованных железорудных шихт происходит в соответствии с диаграммами состояния (рис. 6.14 – 6.16).

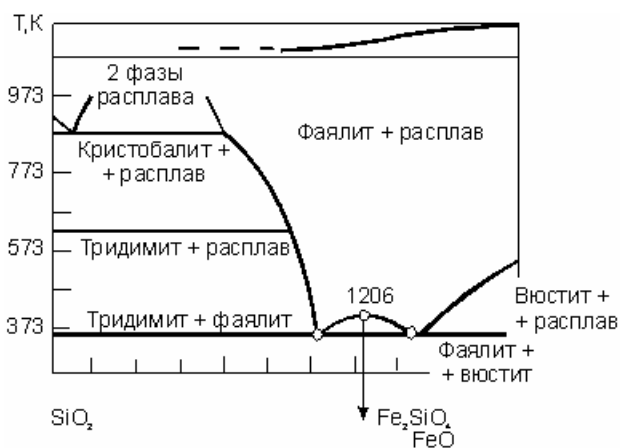


Рис. 6.15 - Равновесная диаграмма системы  $FeO—SiO_2$

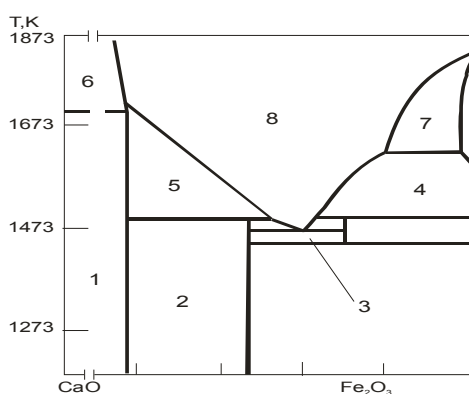


Рис. 6.16 - Равновесная диаграмма системы  $CaO—Fe_2O_3$ :

1 -  $CaO+2CaO \cdot Fe_2O_3$ ; 2 -  $2CaO \cdot Fe_2O_3+CaO \cdot Fe_2O_3$ ; 3 -  $CaO \cdot Fe_2O_3$ +гематит; 4 - гематит+расплав; 5 - расплав+ $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ; 6 -  $CaO$ +расплав; 7 - магнетит+расплав; 8 - расплав

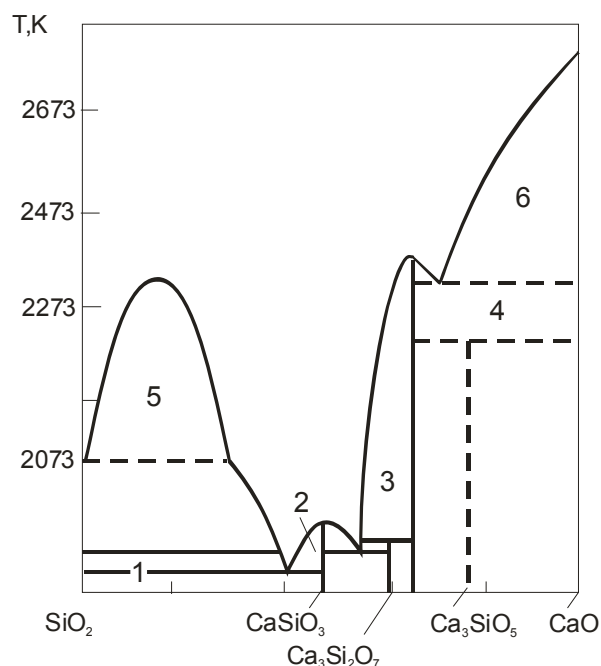


Рис 6.17 - Равновесная диаграмма системы  $CaO-SiO_2$ :

1 - тридимит+ $CaSiO_3$ ; 2 – расплав+ $CaSiO_3$ ; 3 – расплав + $CaSiO_4$ ;  $CaO+Ca_2SiO_4$ ;  
5 – расплав; 6 – расплав + $CaO$

Практический интерес представляет величина степени диссоциации соединений, образующихся в твердом состоянии. По данным Курнакова, степень диссоциации каждого соединения можно определить на основании равновесной диаграммы, конкретнее по линии ликвидуса.

Округлая форма линии ликвидуса и максимум, отвечающий температуре плавления, дают возможность предположить, что соединение сильно диссоциирует при плавлении. Степень диссоциации соединения при плавлении будет тем меньшей, чем более острую форму имеет пересечение линий ликвидуса в области максимума. Наивысшую степень диссоциации имеют соединения, плавление которых происходит инконгруэнтно. При оценке равновесной диаграммы состояние системы  $FeO - SiO_2$  (рис. 6.14) на основании общих положений можно заключить, что для фаялита характерна округлая форма линии ликвидуса, свидетельствующая о значительной его диссоциации при плавлении. Еще в большей степени диссоциируют ферриты кальция, которые плавятся инконгруэнтно (рис. 6.15).

Самую низкую стойкость в системе  $CaO-SiO_2$ , приведенной на рис. 6.16 имеют соединения  $Ca_3Si_2O_7$ ,  $Ca_3SiO_5$ , которые плавятся инконгруэнтно: затем следуют  $CaSiO_3$  с круглой формой линии ликвидуса и  $CaSiO_4$  с острой формой

линии ликвидуса. Последнее соединение при плавлении почти не диссоциирует и имеет в расплаве стойкую группировку ионов.

Наряду с описанными процессами при обжиге окатышей до появления расплава происходит их размягчение. Причем эти процессы размягчения и возникновения расплава наблюдаются не во всем объеме окатыша, а в определенных микрообъемах. В остальных объемах окатышей либо происходит частичное оплавление, либо не происходит, и эти объемы окатышей сохраняются в твердом состоянии. В результате возникает неоднородность состава соприкасающихся частиц и их размеров. Можно ожидать, что первыми будут расплавляться соединения с низкой температурой плавления.

Образование первичного расплава осуществляется при плавлении эвтектик твердофазовых соединений однокальциевого феррита и фаялита с оксидами шихты.

В первичном расплаве растворяются другие компоненты шихты и, таким образом, формируется конечный состав расплава.

Растворение тех или иных компонентов в первичном расплаве изменяет его свойства и процессы формирования структуры спека. Наиболее важным в формировании конечного расплава является процесс усвоения флюса. При агломерации и обжиге окатышей происходит слабое конвективное и диффузионное перемешивание расплава и процесс растворения твердых веществ, в том числе и флюса, будет определяться диффузией вещества в пограничном слое вблизи твердого тела. Флюсы представлены оксидом кальция и оксидом магния.

При исходном содержании оксида кальция в первичном расплаве, соответствующем однокальциевому ферриту, в этом расплаве растворяются оксиды кальция и магния. При более высокой концентрации оксида кальция в большей степени растворяются оксид магния, а неусвоенный оксид кальция отслаивается. Это является одной из причин появления неусвоенной извести. Растворение оксида магния практически прекращается, если расплав содержит уже оксид магния. Для полного усвоения флюса его рационально перевести в твердофазное соединение.

При растворении диоксида кремния в первичном расплаве увеличивается и содержание оксида кальция и оксида магния.

При низком содержании диоксида кремния достаточно небольшого

содержания оксида магния для насыщения расплава.

Таблица 6.4

Легкоплавкие соединения и смеси веществ в железорудных  
офлюсованных шихтах

Компоненты	Характеристика плавящихся фаз	Температура плавления, °С
А. Неофлюсованные шихты		
SiO <sub>2</sub> -FeO	2FeOSiO <sub>2</sub>	1205
	Эвтектическая смесь 2FeO·SiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	1178
	Эвтектическая смесь 2FeO·SiO <sub>2</sub> -FeO	1177
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -2FeO·SiO <sub>2</sub>	Эвтектическая смесь 2FeO·SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1142
MnO-SiO <sub>2</sub>	Инкогурентное плавление 2MnO·SiO <sub>2</sub>	1323
MnO-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Эвтектическая смесь MnO-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -2MnO SiO <sub>2</sub>	1303
Б. Офлюсованные шихты		
2FeO·SiO <sub>2</sub> - 2CaO·SiO <sub>2</sub>	Известково-железистый оливин $x=0,19(\text{CaO})_x(\text{FeO})_{2-x}\text{SiO}_2$	1150
2CaO·SiO <sub>2</sub> -FeO	Эвтектическая смесь 2CaO·SiO <sub>2</sub> -FeO	1280
CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Инкогурентное плавление CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → расплав+2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1216
	Эвтектическая смесь CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CaO·2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200
FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CaO	Эвтектическая смесь твердый раствор (18% CaO + 82% FeO) - 2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1140
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Эвтектическая смесь $\text{Fe}_3\text{O}_4 \begin{cases} \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{cases}$	1180
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CaO - SiO <sub>2</sub>	Эвтектическая смесь 2CaO·SiO <sub>2</sub> - CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2CaO·2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1192

В практике термических процессов окускования железорудных офлюсованных материалов равновесие не достигается. Это связано с образованием промежуточных соединений, тормозящих процессы растворения. Более тесный контакт здесь зависит от условий смачивания, растекания расплавов по поверхности, поверхностного натяжения и вязкости расплава, скорости пропитки расплавом объема шихты, силы взаимодействия на границе расплава с твердой фазой.

Вязкость расплавов. Для процессов образования железорудных окатышей и агломерата наибольший интерес представляет изменение вязкости и поверхностного натяжения в расплавах системы  $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - CaO$  (табл. 6.5).

По мере увеличения основности расплава вязкость его снижается, а поверхностное натяжение растет. Вязкость расплава, близкого по составу к  $2FeO \cdot SiO_2$ , при  $1330^\circ C$  и выше составила 1,0—1,23 (рис. 6.17). По мере снижения температуры вязкость медленно повышается: Этот расплав по характеру зависимости вязкости от температуры весьма близок к классическому «длинному» шлаку. Постепенная добавка извести к расплаву типа фаялита приводит к снижению вязкости в температурной области выше  $1277^\circ C$ . Эта закономерность наблюдается вплоть до полного исключения кремнезема из расплава. При основности 1,03 расплав сохраняет все свойства «длинного» шлака и по сравнению с фаялитным расплавом обладает почти в два раза меньшей вязкостью при температуре около  $1230^\circ C$ . Высокоосновные расплавы обладают минимальной вязкостью при температурах выше  $1277^\circ C$ . Однако небольшое понижение температуры по сравнению с указанной приводит к значительному ухудшению текучести. Эти расплавы по своему характеру относятся к «коротким» шлакам. С повышением в расплаве диспергированных частиц вязкость неофлюсованных и офлюсованных расплавов увеличивается (рис. 6.17, 6.18).

Изменение вязкости в системе  $CaO-SiO_2 - Fe_2O_3$  при увеличении содержания  $Fe_2O_3$  приведено на рисунке 6.19.

Системе  $CaO \cdot SiO_2$  относится к «коротким» шлакам, а при добавлении  $Fe_2O_3$  переходит в область «длинных» шлаков. Вязкость расплавов  $2CaO \cdot SiO_2$  и  $3CaO \cdot SiO_2$  также уменьшается с увеличением концентрации  $Fe_2O_3$ .

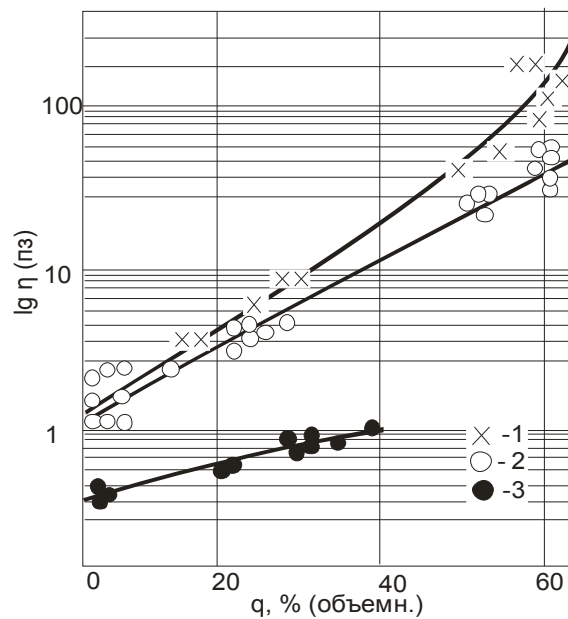


Рис. 6.18 - Изменение вязкости гетерогенных расплавов в зависимости от содержания в них твердой фазы. Отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ : 1- $<0,5$ ; 2 –  $0,8-1,2$ ; 3- $>5,0$

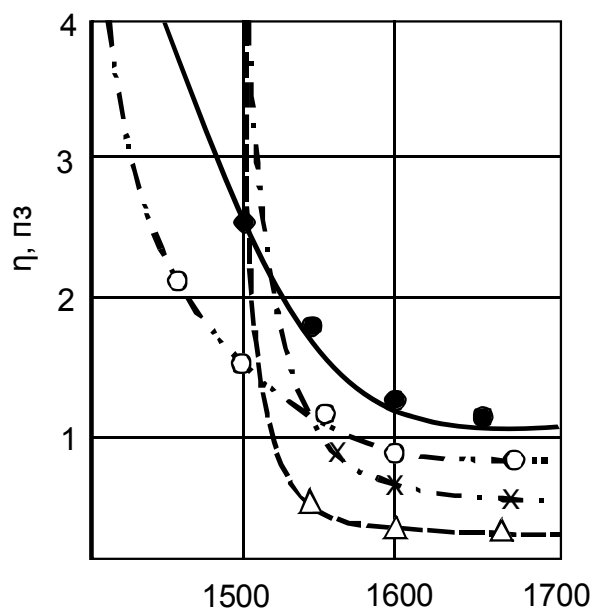


Рис. 6.19 - Вязкость расплавов различного состава:  
1 —  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ; 2 —  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,03$ ; 3 — то же,  $4,8$ ; 4 —  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$



Таблица 6.5

Результаты исследования вязкости и поверхностного натяжения гомогенных расплавов

Основность CaO/SiO <sub>2</sub>	Химический состав системы, % (по массе)				Содерж- ание твердой фазы (магнети т) %	Вязкость $\eta$ , <i>пз</i> , при температуре, °K					Поверхностное натяжение расплава $\sigma$ , <i>дин/см</i> , при температуре, °K				
	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO		1450	1500	1550	1600	1650	1450	1500	1550	1600	1650
0,00	70,0	3,6	26,4	—	5,2	Тв*	2,50	1,70	1,15	1,10	—	401	410	416	423
0,31	52,5	6,7	31,0	9,8	9,7	7,50	2,00	1,50	1,35	1,20	371	382	394	403	418
0,67	42,0	3,0	33,0	22,0	4,4	2,50	1,40	0,75	0,67	0,55	—	418	427	438	446
0,81	32,1	6,6	34,0	27,3	9,6	2,65	1,70	1,25	0,98	0,84	502	506	510	512	516
1,03	38,9	1,9	29,2	30,0	5,0	2,10	1,48	1,18	0,96	0,82	460	464	468	471	477
4,77	15,5	41,8	7,4	35,3	5,0	Тв	4,20	0,84	0,60	0,56	—	—	594	580	564
0,00	0,4	73,6	—	26,0	—	Тв	Тв	0,38	0,28	0,26	—	—	614	597	580

• Тв — твердое состояние

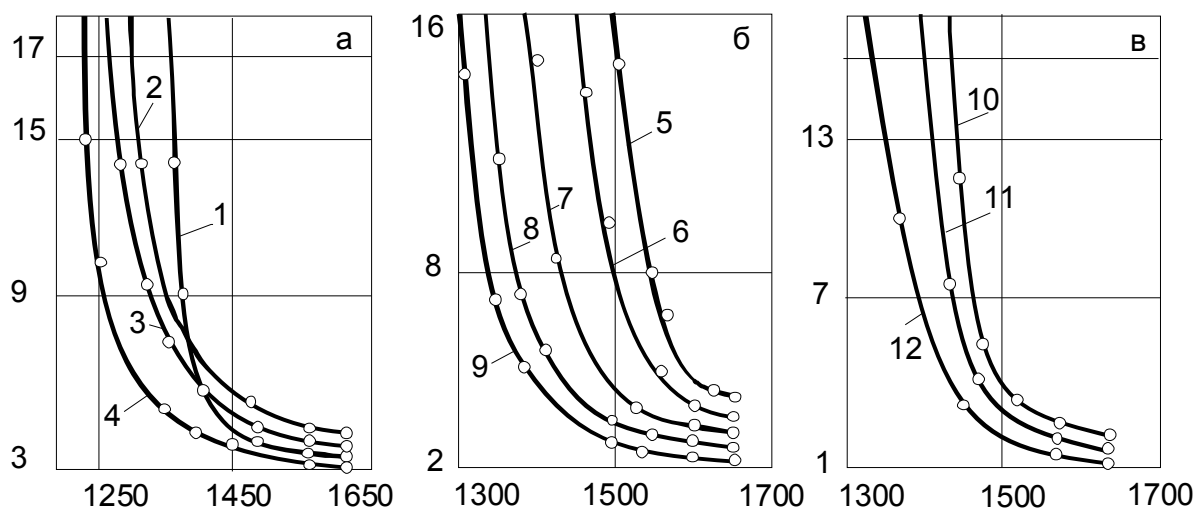


Рис. 6.20 - Влияние температуры и добавок окиси железа на вязкость расплава:  
*а* — однокальцевого силиката 1 —  $CaO \cdot SiO_2$ ; 2 —  $CaO \cdot SiO_2 + 0,2 Fe_2O_3$ ; 3 —  $CaO \cdot SiO_2 + 0,4 Fe_2O_3$ ; 4 —  $CaO \cdot SiO_2 + 0,8 Fe_2O_3$ ; *б* — двухкальцевого силиката 5 —  $2CaO \cdot SiO_2 + 0,2 Fe_2O_3$ ; 6 —  $2CaO \cdot SiO_2 + 0,4 Fe_2O_3$ ; 7 —  $CaO \cdot SiO_2 + 0,6 Fe_2O_3$ ; 8 —  $2CaO \cdot SiO_2 + 0,8 Fe_2O_3$ ; 9 —  $2CaO \cdot SiO_2 + 1,0 Fe_2O_3$ ; *в* — трехкальцевого силиката 10 —  $3CaO \cdot SiO_2 + 0,6 Fe_2O_3$ ; 11 —  $3CaO \cdot SiO_2 + 0,8 Fe_2O_3$ ; 12 —  $3CaO \cdot SiO_2 + 1,0 Fe_2O_3$

Смачиваемость. В области подготовки железорудного сырья одним из первых, кто занялся изучением взаимодействия железистых расплавов с твердыми компонентами шихты, были Г. Г. Ефименко и Д. А. Ковалев. Они изучали краевые углы смачивания на границе между каплями легкоплавкого компонента и твердого рудного материала (а также глинозема, кремнезема, оксида железа, оксида кальция). В качестве легкоплавких были использованы железо-кальциевые оливины и ферриты кальция. Контактирующие образцы в холодном состоянии вводили в трубчатую печь, нагретую до заданной температуры, а затем фотографировали теневую проекцию положения капли. Полученные результаты обрабатывали в виде кривых в координатах краевой угол смачивания — температура рабочего пространства печи (рис. 6.20).

Было установлено, что наилучшей смачивающей способностью обладает однокальцевый феррит, на основании чего авторы пришли к выводу, что процессом спекания можно управлять, изменяя физико-химические свойства расплава. В частности, увеличение в агломерационной шихте содержания ферритов кальция, к моменту образования расплава должно улучшать условия формирования железорудного спека.

С. В. Базилевич и В. Ф. Куценко исследовали процессы взаимодействия на межфазной границе в условиях восстановительной атмосферы (рис. 6.21) Динамика изменения краевых углов смачивания на границе раздела фаз феррита кальция с концентратами приведена на рисунке 6.22. Из данных С. В. Базилевича также следует, что лучшей смачиваемостью обладает однокальциевый феррит.

Скорость взаимодействия ферритного расплава с твердой фазой находится в непосредственной зависимости от содержания в ней кремнезема. По мере увеличения содержания кварца в твердой фазе продолжительность жизни капли ферритного расплава уменьшается, что свидетельствует о более активном взаимодействии на межфазной границе. Минералогическое исследование выявило изменение приконтактной зоны твердофазного образца по мере увеличения в нем содержания кварца. При использовании в качестве твердой фазы магнетита признаки химического взаимодействия в приконтактной зоне отсутствуют. Ферритный расплав пропитывает промежутки между зернами магнетита весьма незначительно корродированными расплавом на 2-3 мм.

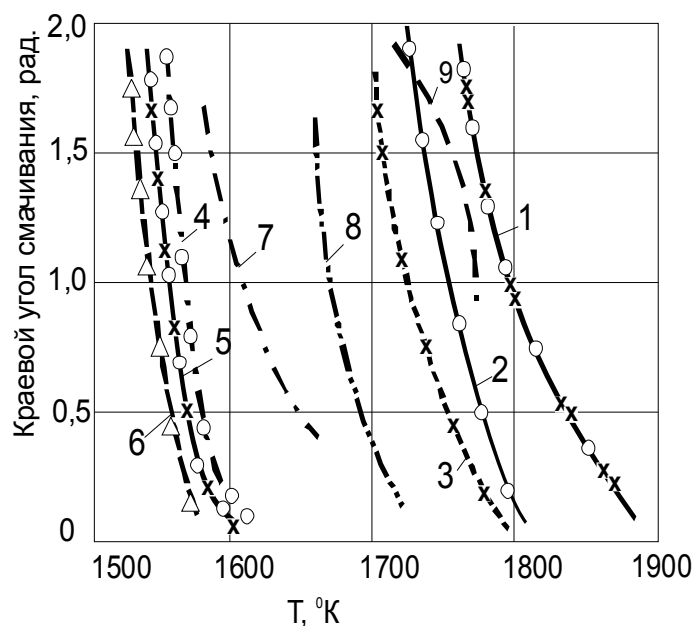


Рис. 6.21 - Зависимость равновесного краевого угла смачивания от температуры: 1 — фаялит; 2 — железокальциевый оливин ( $x=0,5$ ); 3 — агломерат (основность 0,5); 4 — железокальциевый оливин ( $x=1,0$ ); 5 — высокоосновный агломерат, основностью 5,0; 6 — однокальциевый феррит; 7 — офлюсованный агломерат основностью 1,5; 8 — то же, основностью 1,0; 9 — неофлюсованный агломерат

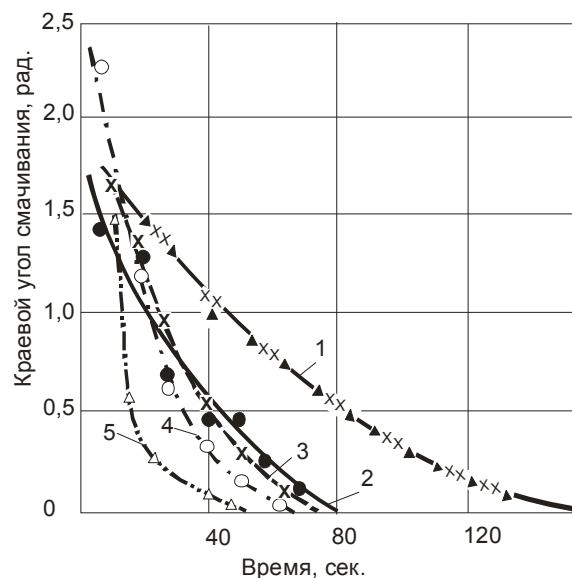


Рис. 6.22 - Динамика изменения краевого угла смачивания на границе раздела фаз концентрата КМА и расплавов различного состава:

1 - возврат офлюсованного агломерата; 2 -  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ; 3 -  $\text{FeO}_{1,5} \text{CaO}_{0,5} \text{SiO}_2$ ; 4 -  $\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; 5 -  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_2$

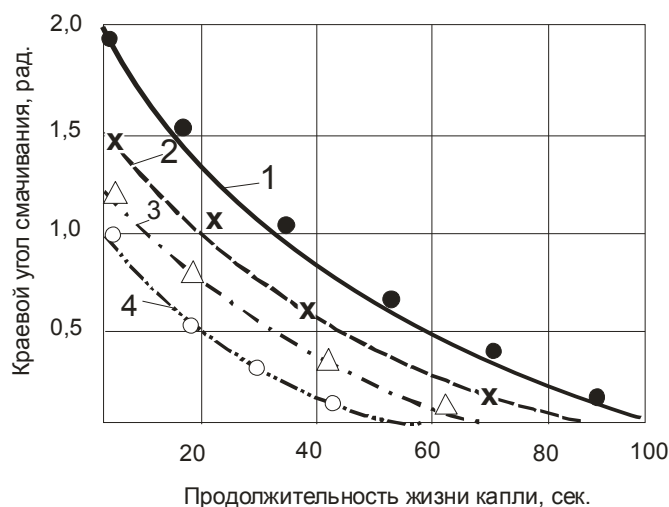


Рис. 6.23 - Динамика изменения краевого угла смачивания на границе раздела фаз феррита кальция и магнетита (1), суперконцентрата КМА (2); концентрата КМА (3), кварца (4) в атмосфере воздуха

#### 6.4 Закономерности слоевого обжига железорудных офлюсованных окатышей

При обжиге железорудных окатышей в окислительной атмосфере протекают реакции окисления магнетита. Диссоциация карбонатов, химическое

взаимодействие компонентов шихты. Эти процессы вносят определенные изменения в физическую структуру окатышей, во многом предопределяют их физико-механические свойства.

Влияние основности и температуры обжига на физическую структуру окатышей Влияние основности окатышей на формирование их конечной структуры заключается в том, что появляется возможность образования легкоплавких эвтектик с участием извести. При образовании жидкой фазы появляется возможность перегруппировки твердых частиц под воздействием поверхностных сил расплава. В результате перегруппировки значительно уменьшается исходная пористость окатышей. Однако одновременно с образованием жидких фаз появляется угроза слипания окатышей в друзы. Совмещение повышения основности и температуры обжига может быть обеспечено при использовании в качестве флюса доломитизированного известняка.

Повышение температуры обжига при изотермической выдержке вызывает уменьшение пористости, увеличение прочности и кажущейся плотности окатышей. Наиболее вероятно, что основное влияние на прочность (при выбранном режиме обжига) будет оказывать пористость, так как поры являются концентраторами напряжений.

Известно, что с позиции термодинамики убыль свободной поверхностной энергии дисперсной системы при повышении температуры реализуется двумя путями: спеканием (внешнее спекание) и коалесценцией (внутреннее спекание). При внешнем спекании убыль поверхностной энергии происходит благодаря уменьшению общего объема пор, сопровождающегося усадкой.

При внутреннем спекании уменьшение общей пористости и усадка не происходят, а свободная энергия системы убывает вследствие уменьшения поверхности пор при увеличении их радиуса.

Внешнее спекание Закономерности внешнего спекания окатышей описаны изменением общей, открытой и закрытой пористости, на примере брикетов в интервале температур 1373-1573°K. В этом диапазоне температур обжига проходят процессы окисления, диссоциации, влияющие как на общий объем пор, так и на соотношение между открытыми и закрытыми порами.

Общая пористость брикетов при обжиге изменяется незначительно (таблица 6.6).

По полученным данным были рассчитаны коэффициенты внешнего

спекания ( $K_{\Pi}$ ):

$$K_{\Pi} = 0,01 \left( \frac{\sum_{i=1}^n T_i \Pi_i - n \bar{T} \bar{\Pi}}{\sum_{i=1}^n T_i^2 - n (\bar{T})^2} \right) \left( \frac{1}{град.} \right), \quad (6.37)$$

где  $T_i$  – температура обжига, °К;  $\Pi_i$  – общая пористость, %;  $\bar{T} = \frac{\sum_{i=1}^n T_i}{n}$  –

средняя температура обжига в интервале, °К;  $\bar{\Pi} = \frac{\sum_{i=1}^n \Pi_i}{n}$  – средняя пористость, %.

Таблица 6.6

Изменение общей пористости брикетов при обжиге

Тип пористости	Основность	Температура обжига, °К						
		1273	1423	1473	1498	1523	1548	1573
общая	0,07	23,9	23,6	22,9	22,1	24,0	23,5	22,3
	0,7	27,9	28,4	27,8	27,8	27,7	26,3	26,5
	1,0	28,7	29,3	29,6	31,1	30,2	30,4	29,6
	1,3	28,7	29,0	26,6	26,3	26,0	24,4	22,7
	1,0 смесь	28,8	29,4	31,3	33,3	34,9	34,8	33,3
	1,3 с MgO	30,7	31,2	31,3	30,9	30,0	29,4	28,5
окрытая	0,07	23,9	23,6	22,9	22,1	24,0	23,5	22,3
	0,7	27,9	28,4	27,8	27,8	26,38	26,3	25,11
	1,0	28,7	29,3	29,0	31,1	26,94	28,3	25,48
	1,3	28,7	29,0	26,6	26,0	26,0	24,1	20,52
	1,0 смесь	28,8	29,4	31,02	29,68	33,6	31,22	28,06
	1,3 с MgO	30,1	31,2	31,3	26,87	27,24	27,14	26,99
Закрытая	0,07	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	1,32	-	1,39
	1,0	-	-	0,6	-	3,26	2,1	4,12
	1,3	-	-	-	4,26	-	0,5	2,18
	1,0 смесь	-	-	0,48	3,62	1,3	3,58	5,24
	1,3 с MgO	-	-	-	4,03	2,76	2,26	1,51

$K_{\pi}$  характеризует количественную сторону развития процесса внешнего спекания, а знак (-) направление изменения общей пористости в температурном интервале обжига (рис. 6.23). Процесс внешнего спекания получает наибольшее развитие при обжиге неофлюсованных брикетов ( $K_{\pi} = -1,4 \cdot 10^{-3} \frac{1}{град}$ ). Механизм спекания неофлюсованных брикетов диффузионный, а так как время процесса ограничено (скорость нагрева  $0,83 \frac{град}{с}$ ), то значительное уплотнение не происходит. Площадь контакта между частицами остается практически неизменной, то есть, перенос вещества на расстояния, сравнимые с линейной протяженностью исходного контакта между частицами, отсутствует. При таком механизме спекания уплотнение должно в значительной мере определяться временем высокотемпературной выдержки и факторами, ускоряющими диффузионные процессы.

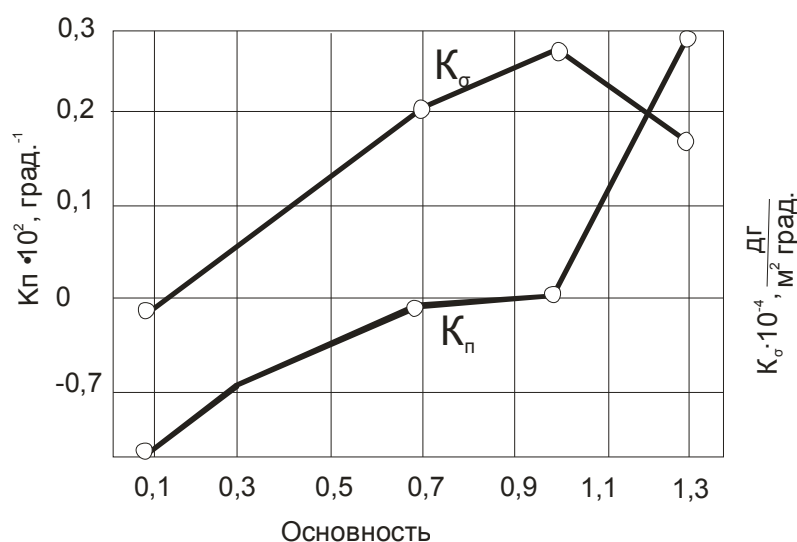


Рис. 6.24 - Влияние основности на коэффициенты внешнего ( $K_{\pi}$ ) спекания и упрочнения ( $K_{\sigma}$ )

Наиболее эффективно с позиции интенсификации диффузионных процессов – это образование жидких фаз, что достигается офлюсованием шихт. Однако увеличение коэффициента внешнего спекания при повышении основности не происходит. Это объясняется тем, что спекание в этом случае будет сопровождаться химическими превращениями и изменения пористости будут результатом протекания двух процессов. Наряду с уплотнением под действием спекания, наблюдается разуплотнение, которое может быть вызвано

образованием соединений с большим удельным объемом, чем исходные вещества; образованием закрытых пор и диффузионной пористости. Уже при основности 1,0  $K_{\sigma}$  меняет знак на обратный, а при основности равной 1,3 – разуплотнение достигает величин, превосходящих уплотнение. Таким образом, при обжиге офлюсованных брикетов внешнее спекание развития не получает. Определение прочности обожженных брикетов показало, что несмотря на это наблюдается значительное повышение прочности с увеличением температуры обжига и основности (таблица 6.7).

Таблица 6.7

Предел прочности на сжатие обожженных брикетов

Основность	Предел прочности на сжатие ( $\sigma \cdot 10^{-4}$ ), кг/м <sup>2</sup>						
	Температура обжига, °K						
	1373	1423	1473	1493	1523	1543	1573
0,07	235	200	366	258	599	429	573
0,7	184	275	624	402	788	843	855
1,0	109	275	324	524	859	1030	812
1,3	237	387	562	765	691	979	765
1,0 ферритная смесь	122	291	487	843	1183	1592	1360
1,3 с MgO	275	309	369	427	669	851	812

По приведенным данным был рассчитан температурный коэффициент упрочнения  $K_{\sigma}$ :

$$K_{\sigma} = \frac{\sum_{i=1}^n T \sigma - n \bar{T} \bar{\sigma}}{\sum_{i=1}^n T i^2 - n \left( \bar{T} \right)^2} . \quad (6.38)$$

Величина температурного коэффициента упрочнения свидетельствует о том, что наименьшее упрочнение наблюдается при основности 0,07, достигая максимума при основности 1,0.

Образование закрытой пористости приурочено, в основном, к области высоких температур, а ее доля в общей пористости незначительна.

Приведенные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что внешнее спекание не определяет процесс упрочнения, связь следует искать с распределением объема пор по радиусам или с последовательностью фазовых и



химических превращений.

Внутреннее спекание Внутреннее спекание характеризуется двумя характеристиками: средневзвешенным эффективным радиусом пор и их количеством (таблицы 6.8 и 6.9).

Таблица 6.8

Средневзвешенный эффективный радиус открытых пор

Основность	Средневзвешенный радиус $\cdot 10^{-10}$ , м						
	Температура, °К						
	1373	1423	1473	1498	1523	1548	1573
0,07	1,43	1,21	1,28	0,95	1,87	1,50	1,84
0,7	1,59	1,67	2,76	3,63	4,09	4,27	5,82
1,0	1,39	1,67	2,66	3,83	4,72	6,35	9,48
1,3	1,91	1,88	3,37	5,07	6,58	9,76	12,45
с ферритной смесью 1,3	1,34	1,48	2,37	3,71	4,14	5,67	7,11
с MgO 1,3	2,08	2,64	3,92	4,62	5,11	5,66	7,60

Таблица 6.9

Удельное количество пор в обожженных брикетах

Основность	Удельное количество пор $\cdot 10^{-11}$ , пор/кг						
	Температура обжига, °К						
	1373	1423	1473	1498	1523	1548	1573
0,07	91	280	120	360	40	60	40
0,7	80	41	9,5	4,0	2,6	2,3	0,8
1,0	80	45	11	4,0	1,9	0,8	0,2
1,3	36	34	3,8	1,7	0,84	0,24	0,12
1,0 смесь	90	60	11	8,1	2,2	0,86	0,36
1,3 с MgO	29	9,8	4,1	2,0	1,5	0,9	0,43

Как видно из приведенных моделей (6.39-6.42) внутренне спекание для нефлюсованной шихты и основностью 0,7 описывается линейным уравнением, а для основностей 1,0 и 1,3 – полиномами второй степени. Это связано с тем, что при обжиге брикетов основностью 0,07 и 0,7 процесс характеризуется закономерностями твердофазного спекания (один механизм), а с повышением

основности наблюдается заметное ускорение процесса в связи с образованием жидких фаз (твердофазный и жидкофазный механизм). Таким образом, при реализации процесса только за счет твердофазных реакций (основность 0,07 и 0,7) скорость внутреннего спекания величина постоянная и характеризуется температурным коэффициентом внутреннего спекания ( $K_R$ ), который равен соответственно  $4 \cdot 10^{-9}$  и  $2,56 \cdot 10^{-8} \frac{м}{град}$ .

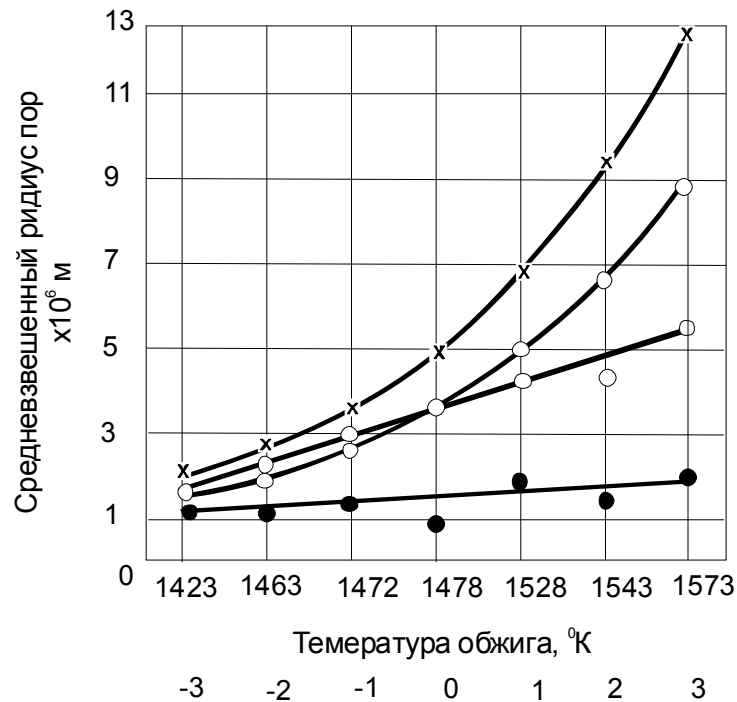


Рис. 6.25 - Изменение средневзвешенного радиуса пор в процессе обжига (цифры у кривых основность)

$$R_{0,07} = 1,42 \cdot 10^{-6} + 10^{-7} \cdot \left( \frac{T_i - \bar{T}}{\Delta T} \right); \quad (6.39)$$

$$R_{0,7} = 3,49 \cdot 10^{-6} + 6,4 \cdot 10^{-7} \cdot \left( \frac{T_i - \bar{T}}{\Delta T} \right); \quad (6.40)$$

$$R_{1,0} = 3,6 \cdot 10^{-6} + 1,24 \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{T_i - \bar{T}}{\Delta T} \right) + 2,2 \cdot 10^{-7} \cdot \left( \frac{T_i - \bar{T}}{\Delta T} \right)^2; \quad (6.41)$$

$$R_{1,3} = 5,07 \cdot 10^{-6} + 1,73 \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{T_i - \bar{T}}{\Delta T} \right) + 2,4 \cdot 10^{-7} \cdot \left( \frac{T_i - \bar{T}}{\Delta T} \right)^2; \quad (6.42)$$

$\frac{T_i - \bar{T}}{\Delta T}$  - нормированное значение температуры.

Температурный коэффициент жидкофазного спекания для основностей 1,0 и 1,3 (К<sub>ж</sub>) примерно одинаков  $8,8 \cdot 10^{-9}$  и  $9,6 \cdot 10^{-9} \frac{М}{град.}$ , тогда как К<sub>Р</sub> равны  $4 \cdot 10^{-8}$  и  $6,92 \cdot 10^{-8} \frac{М}{град.}$ .

Полученные результаты позволяют сделать следующее обобщение: при обжиге железорудных окатышей процесс спекания сводится в основном к коалесценции пор, которая с повышением температуры и основности значительно интенсифицируется. Наиболее благоприятные условия с позиции внутреннего спекания достигается при основности 1,0 и 1,3, когда достаточное развитие получает жидкофазное спекание.

С повышением температуры обжига и основности структура брикетов становится однородной.

#### **6.4.1 Кинетические закономерности спекания при обжиге железорудных окатышей**

При спекании железорудных офлюсованных окатышей, кинетика процесса определяется переносом массы. В этом процессе значительная роль принадлежит степени контакта частиц и химическим процессам, определяющим образование жидких фаз. Они благоприятно сказываются на спекании базового компонента в многокомпонентной системе.

Спекание чистого гематита начинается при температуре 800°C (пористость уменьшается от 50% до 48%). При 900°C пористость образца составляет – 34%. Максимальная степень уплотнения при температуре 1300°C составляет 0,9229. При добавке к гематиту SiO<sub>2</sub> степень уплотнения при 1300°C – 0,863. Различие в степени уплотнения чистого гематита и его смеси с кварцем объясняется тем, что двуокись кремния практически не спекается при этой температуре (температура спекания SiO<sub>2</sub> - 1400°C). Система Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> химически инертна.

При офлюсовании шихты (добавка CaCO<sub>3</sub>) происходит химическое взаимодействие всех компонентов и образование жидких фаз. При температуре 1300°C для шихт основностью – 0,7; 1,0; и 1,3 степень уплотнения составила – соответственно: 0,71; 0,75; 0,825. Экстремумы на кривых связаны с изменением

объема образца при спекании с участием жидких фаз. Возникает явление “захлопывание” пор с газом и повышение в них давления. Прекращение усадки образца является признаком начала жидкообразного спекания.

Это температура  $\approx 1150^\circ\text{C}$ . Наибольшее разбухание наблюдается у образцов с отношением  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$  равным 0,7, далее 1,0 и практически полностью отсутствует при основности 1,3. При малых количествах жидкой фазы спекающаяся система в значительной степени гетерогенна, с увеличением основности количество жидкой фазы растет, она становится в большей степени самостоятельной фазой и начинает заполнять поры.

Минимальный предел прочности на сжатие наблюдается для неофлюсованных брикетов.

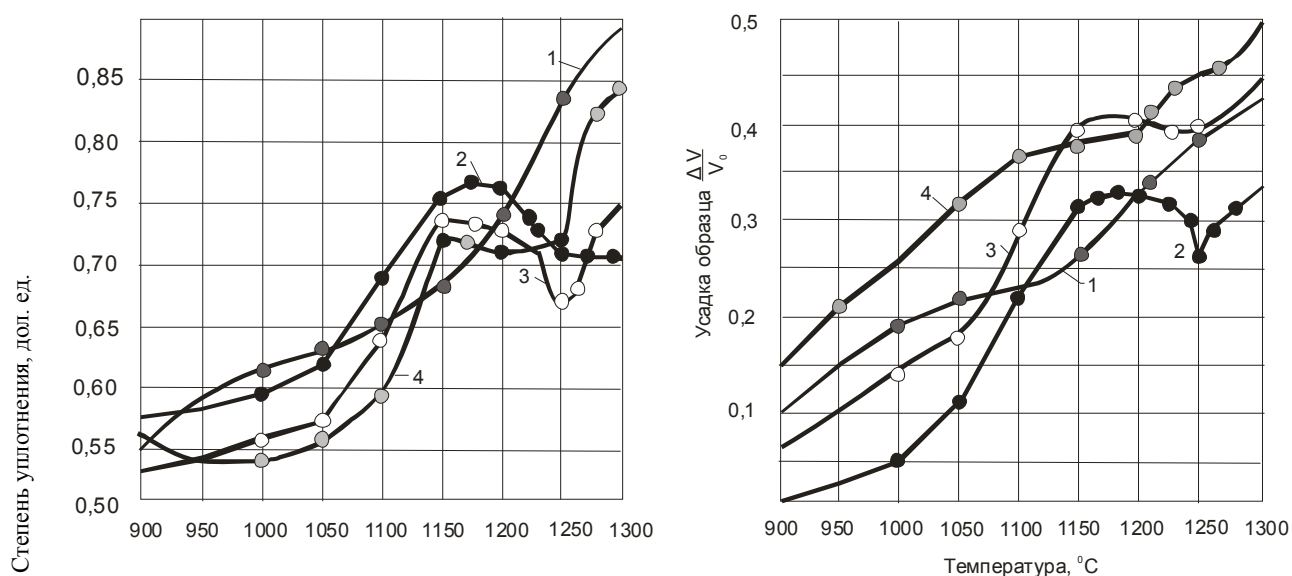


Рис. 6.26 - Влияние температуры обжига на степень уплотнения и усадку ( $\Delta V/V_0$ ) образцов основность: 1-0,0; 2-0,7; 3-1,0; 4-1,3

С увеличением количества флюса в шихте прочность брикетов увеличивается и достигает наибольшего значения при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  равном 1,3. Система  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  является химически инертной, а поэтому в местах контакта гематит – кварц связка практически отсутствует. При офлюсовании начинают развиваться химические реакции и число реализованных контактных поверхностей возрастает. Различные значения прочности в зависимости от температуры и основности наблюдаются по той причине, что в многофазной системе каждая фаза имеет свою прочность, а прочность

всего спека определяется долей фаз и их пространственным расположением.

#### **6.4.2 Фазовые и химические превращения при спекании офлюсованных шихт**

При обжиге окатышей физико-химические процессы протекают не самостоятельно, а с наложением друг на друга, что вызывает дополнительные трудности в их классификации.

Качественную картину последовательности фазовых и химических превращений при спекании получили с использованием дифференциально-термического анализа (ДТА).

Термограммы для образцов основностью 0,7; 1,0; и 1,3 приведены на рис. 6.26.

Прежде всего следует обратить внимание на качественно идентичный характер всех полученных термограмм. При температуре 980°C наблюдается значительный эндотермический эффект реакции диссоциации карбоната кальция, с повышением основности величина этого эффекта возрастает. После диссоциации следует экзотермический эффект, температура процесса в зависимости от основности изменяется.

Так, с увеличением основности от 0,7 до 1,0 температура превращения уменьшается с 1150 до 1147°C, а дальнейшее повышение основности до 1,3 понижает температуру превращения до 1145°C. Такой характер изменения температуры превращения связан прежде всего с природой протекающего процесса. Результаты рентгенографических исследований показали, что в интервале температур 1100 - 1180°C в спекаемых образцах образуется однокальциевый и полукальциевый феррит кальция.

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на термограммах эндотермического эффекта. Так как все твердофазные реакции идут с выделением теплоты, то можно объяснить появление эндотермического эффекта только за счет частичного плавления системы. Образовавшийся ранее  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  имеют температуру плавления 1230°C, а на термограммах это температуры 1207 - 1170°C благодаря эвтектики из одно и полукальциевых ферритов.

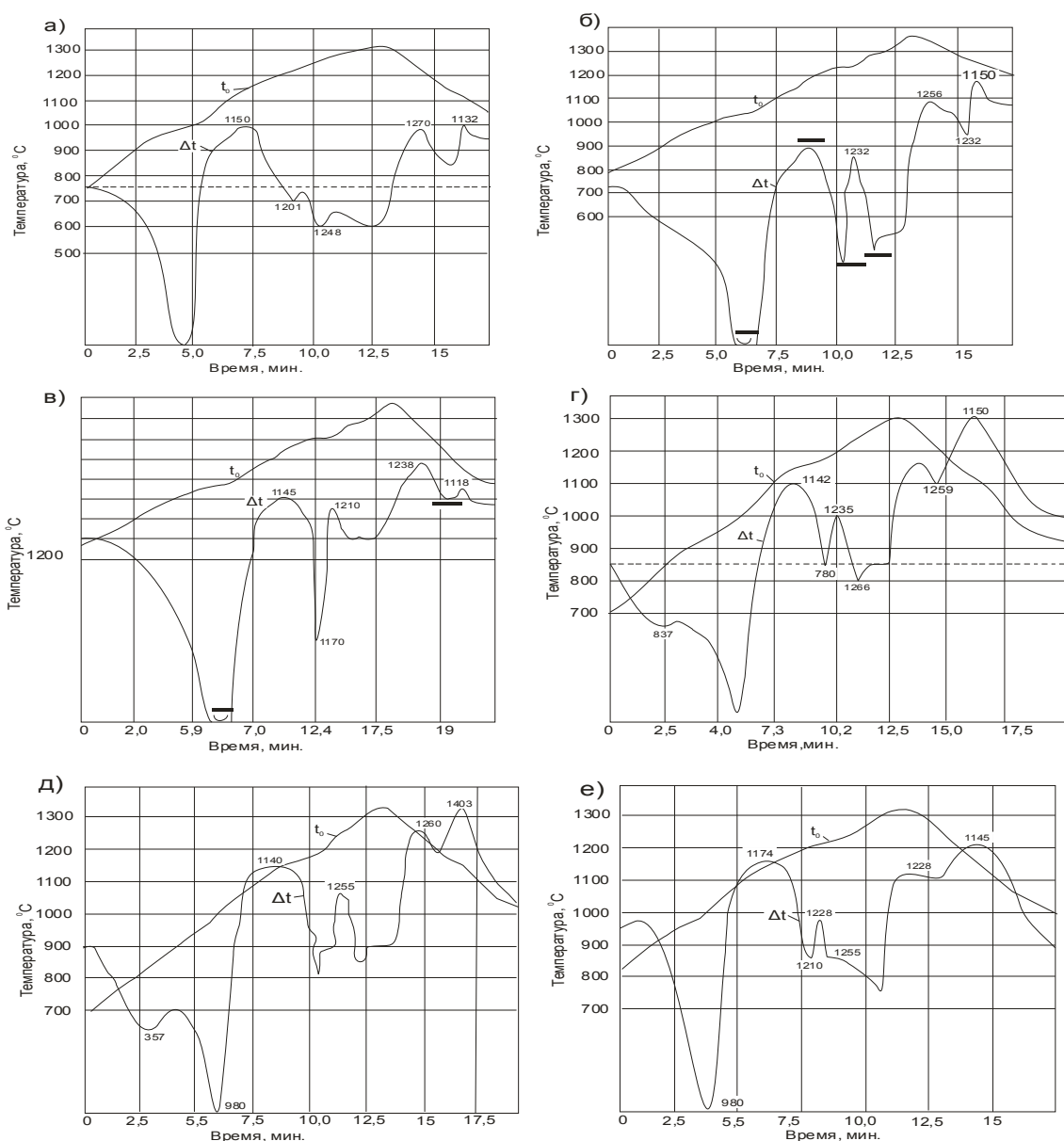
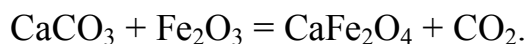


Рис. 6.27 - Термограммы процесса спекания шихт основностью:

- а) 0,7; б) 1,0; в) 1,3; г) 1,0 (ввод 50%  $\text{CaCO}_3$  в шихту в составе совместно – измельченной смеси с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); д) 1,0 (100%  $\text{CaCO}_3$  в составе такой же смеси);  
е) 1,3 (с добавкой  $\text{MgO}$ )

При подаче флюса в шихту в составе совместно - измельченной смеси гематита и карбоната кальция (ферритная смесь) появляется еще один эндотермический эффект, предшествующий диссоциации при температуре 837°C (рис. 6.26). С увеличением количества смеси величина этого эффекта возрастает, что свидетельствует о взаимосвязи между появлением этого эффекта и реакцией в твердой фазе между окисью кальция и гематитом. Анализ рентгенограмм образцов обожженных при температуре 900°C показал, что в продуктах этой реакции присутствует однокальциевый феррит. Таким образом,

естественно предположить, что при температуре 837°C получает развитие реакция:



Эта реакция является эндотермической, т.е. на образование моля  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  затрачивается 7,15 ккал теплоты. Образование первых порций расплава приходится на температуры 1207°C для основности 0,7, 1195°C для основности 1,0 и 1170°C для основности 1,3.

Расплав образуется на базе эвтектики, состоящей из  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaFe}_2\text{O}_7$ , температура плавления которой на диаграмме состояния системы  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  составляет 1180°C. Уменьшение температуры с ростом основности связано с возрастанием количества расплава. Одновременно с процессом плавления в реакцию начинает вовлекаться двуокись кремния. До этого момента взаимодействие двуокиси кремния с окисью кальция было значительно затруднено из-за малого числа контактов между этими компонентами. С появлением расплава степень контактирования между  $\text{SiO}_2$  и окисью кальция, находящейся в расплаве, значительно возрастает. На термограммах наблюдается экзотермический эффект образования  $\text{CaSiO}_3$  при температуре 1230-1200°C. Результаты рентгеноструктурного анализа показали при этом исчезновение ферритов кальция и образование силиката кальция. Из расплава при этом выкристаллизовывается гематит. Процесс образования силиката кальция идет практически до полного исчезновения свободной двуокиси кремния и перехода ее в однокальциевый силикат. В конечной структуре обожженных образцов обнаруживается лишь стекло. Рентгенографические исследования показали, что в стекле содержится от 1 до 5% гематита. Можно предположить следующий механизм образования стекла: по мере образования силиката кальция он на первых порах выкристаллизовывается, образуя с оставшимся расплавом гетерогенную систему. При определенном соотношении между однокальциевым силикатом и расплавом в системе может образоваться эвтектика на базе соединений  $\text{CaSiO}_3$ - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  и при этом исчезает  $\text{CaSiO}_3$  как самостоятельная фаза и система переходит в стеклообразное состояние. При быстром охлаждении таких образцов (400-500 °C/мин) они состоят из гематита и стекла. При скорости охлаждения 100°C/мин кристаллизуется  $\text{CaSiO}_3$  и ферриты кальция.

При замене части оксида кальция на  $\text{MgO}$  также образуются ферриты кальция, но одновременно и феррит  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , который не взаимодействует с

компонентами и соединениями, содержащимися в шихте. При спекании магнезиальных шихт процесс стеклообразования затруднен ввиду высокой кристаллизационной способности  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . В магнезиальных спеках около 25% гематита находится в связанном состоянии при температуре обжига  $1300^\circ\text{C}$ , тогда как без  $\text{MgO}$  эта величина равна 3-5%.

С ростом основности шихты количество жидкой фазы увеличивается. В процессе обжига состав жидкой фазы меняется от ферритной при температуре  $1207\text{--}1170^\circ\text{C}$  до стеклообразной при температуре  $1250^\circ\text{C}$ , причем количество жидкой фазы по мере протекания процесса обжига имеет экстремальный характер.

Наибольшее количество жидкой фазы образуется при температурах  $1170\text{--}1207^\circ\text{C}$  на ферритной основе, а к концу процесса количество ее уменьшается примерно в 2 раза (табл. 6.10).

Шихты основностью 1,3 спекаются с образованием спеков. Замена части оксида кальция оксидом магния приводит к уменьшению общего количества жидких фаз, что позволяет при обжиге офлюсованных окатышей основностью 1,3 предотвратить образование друз. Предельно допустимое количество жидкой фазы на ферритной основе не должно превышать 30%, а стеклообразной 19%.

Таблица 6.10

Количество жидкой фазы при спекании офлюсованных шихт,  
весовой %.

Основность шихты	0,7	1,0	1,3	1,3 с MgO
Количество ферритной жидкой фазы	27,53	31,18	45,06	31,7
Количество стеклообразной жидкой фазы	12,52	18,71	24,12	17,04



## РАЗДЕЛ 7

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОФЛЮСОВАННОГО АГЛОМЕРАТА

#### 7.1 Факторы прочности агломерата

При разрушении агломерата большие куски раскалываются по крупным порам размером свыше 3-5 мм. Выход крупных фракций (+5 или +10 мм), который используют как показатель прочности, зависит главным образом от прочности вещественной массы монолита агломерата и степени монолитности его физической структуры. Монолитность структуры – это вещественная масса агломерата с включением пор, которые разделяются стенками, состоящими из вещественной массы агломерата. Состав стенок включает оксиды железа и минералы, образовавшиеся при спекании. От больших и малых кусков агломерата отделяются слабоспекшиеся участки, а также пыль, образующаяся в результате трения кусков агломерата между собой. Поэтому выход крупных классов (+5 или +10 мм) принят в качестве показателя прочности агломерата.

$$\Pi = f_1 (\Phi_1, \Phi_2), \quad (7.1)$$

$$\Phi_1 = f_2 (\sum n_i, \sum_{в.н.}), \quad (7.2)$$

где  $\Pi$  – показатель прочности;

$\Phi_1$  – прочность вещественной массы;

$\Phi_2$  – степень монолитности физической структуры;

$\sum n_i$  – приведенная сумма прочностных свойств фазовых составляющих агломерата, лимитирующих его прочность;

$\sum_{в.н.}$  – приведенная сумма концентраций внутренних напряжений в монолите спёка.

В рассматриваемой модели возможны три вида разрушения:

1) по зернам кристаллической фазы, как наименее прочной;

2) по связующей фазе (прочность её «слабого звена» определяет прочность твердого тела в целом);

3) на границе кристалл-связка (кристаллическая фаза и связующее вещество достаточно прочны, а разрушение происходит вследствие слабой связи между ними).

Для рассматриваемой модели возможны шесть соотношений между величинами:

$\sigma_{кр.}$  – прочность кристаллической фазы;

$\sigma_{м.ф.}$  – прочность межфазного вещества;

$\sigma_{адг.}$  – прочность связи между кристаллической фазой и межфазными веществами,

которые определяют характер разрушения тела в целом.

Разрушение по кристаллической фазе характеризуется следующими неравенствами

$$\sigma_{кр.} \begin{cases} \sigma_{адг.} < \sigma_{м.ф.}, \\ \sigma_{м.ф.} < \sigma_{адг.}, \text{ при } a \neq 0, \end{cases} \quad (7.3)$$

и

$$\sigma_{кр.} < \sigma_{адг.}, \text{ при } a \approx 0,$$

где  $a$  – расстояние между зёрнами.

Добавки веществ упрочняющих кристаллическую фазу, должны способствовать упрочнению материала в целом. Добавки веществ, увеличивающих адгезию на межфазной границе или упрочняющих связку, должны приводить к повышению прочности материала в целом за счёт упрочняющего влияния каркаса из связующей фазы.

Разупрочнение в области межфазных границ характеризуется следующими соотношениями прочности

$$\sigma_{адг.} \begin{cases} \sigma_{м.ф.} < \sigma_{кр.}, \\ \sigma_{кр.} < \sigma_{м.ф.}, \text{ при } a \neq 0, \end{cases} \quad (7.4)$$

$$\text{и } \sigma_{адг.} < \sigma_{кр.}, \text{ при } a \approx 0.$$

Все факторы, увеличивающие прочность кристаллической фазы, на прочность материала в целом существенного влияния не оказывают. Добавки веществ, увеличивающих адгезию на межфазной границе, должны упрочнять поликристаллический материал.

Разупрочнение по каркасу связующей фазы характеризуется следующими соотношениями прочностей:

$$\sigma_{м.ф.} \begin{cases} \sigma_{адг.} < \sigma_{кр.}, \\ \sigma_{кр.} < \sigma_{адг.}. \end{cases} \quad (7.5)$$

Природа кристаллической фазы влияет на суммарную прочность материалов данной группы. Это влияние проявляется следующим образом: 1)

частицы кристаллической фазы должны блокировать своей внешней поверхностью распространение нормальных трещин. Это основной путь упрочнения указанных материалов; 2) вследствие разницы коэффициентов термического расширения кристаллической и связующей фаз, возможно возникновение напряжений. В зависимости от знака этих напряжений (растяжение – сжатие) прочность материала в целом будет соответственно уменьшаться или увеличиваться.

Прочность любого твердого тела, в том числе и агломерата, ухудшается с увеличением его пористости (рис. 7.1). Поэтому при повышении монолитности увеличение толщины стенки между порами как возможного конечного элемента структуры куска агломерата после механического на него воздействия количество мелочи будет сокращаться.

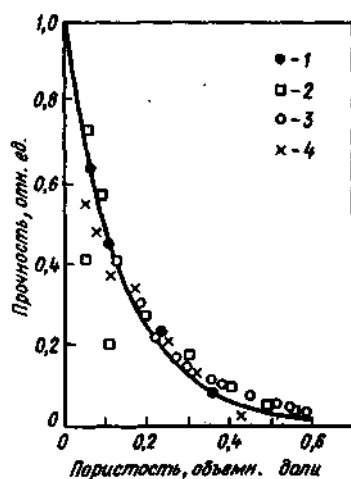


Рис. 7.1 - Зависимость прочности материалов от их пористости: 1 – железо (по Гоеццелю); 2, 3 – соответственно сталь и гипс (по Кингери); 4 – железорудный спек

Физическая структура офлюсованного агломерата формируется с участием расплава, поэтому толщина и текстура стенок между порами зависит от следующих факторов:

$$\Phi_2 = f_3 (m_{\text{ж}}, \eta, \sigma), \quad (7.6)$$

где  $m_{\text{ж}}$  – количество расплава;

$\eta$  – вязкость расплава;

$\sigma$  – поверхностное натяжение расплава.

Увеличение количества расплава влечёт за собой рост объемной усадки слоя шихты при спекании. Но оптимальное количество расплава при спекании шихты, офлюсованной окисью кальция, прямо пропорционально количеству флюса. Это справедливо при полном усвоении флюса.

## 7.2 Изменение факторов физической структуры агломерата с увеличением его основности

Определяющим фактором образования текстуры агломерата является образование расплава, его количество и свойства. Сближение внутриблочных частиц происходит за счёт стягивающей силы, которая пропорциональна поверхностному натяжению расплава и объёмной усадке, как результату вытеснённых расплавом межчастичных пустот. Этой силе противодействует увеличение вязкости расплава, а именно (рис. 7.2).

$$\frac{r_1}{R} = \left( \frac{3\sigma}{2\eta r} \right)^{1/2} \quad (7.7)$$

Увеличение поверхностного натяжения и массы расплава способствуют ускорению усадки. Это происходит в результате сближения центров расплавляющихся частиц.

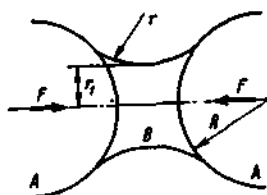


Рис. 7.2 - Схема сближения внутриблочных частиц *A* под влиянием смачивающего их расплава *B*: *F* – стягивающая сила, *R* – радиус частиц, *r* – радиус кривизны поверхности жидкости, *r*<sub>1</sub> – радиус жидкофазного перешейка

Горизонтальное сечение элементарной ячейки спекаемого слоя в присутствии расплава можно представить сеткой сомкнутых растекающихся капель (рис. 7.3). Изменение радиуса растекающейся капли во времени определяется (по Я.Е. Гегузину) из равенства растягивающей силы (*F*<sub>1</sub>) и силы вязкого сопротивления (*F*<sub>2</sub>):

$$F_1 = 2\pi r (\sigma_{s,o} - \sigma_{s,l} - \sigma_{l,o}) = 2\pi r \sigma, \quad (7.8)$$

где  $\sigma_{s,0}$ ,  $\sigma_{s,l}$ ,  $\sigma_{l,0}$  – поверхностная энергия соответственно твердого тела на границе с вакуумом, твердого тела на границе с жидкостью и жидкости на границе с вакуумом;

$$F_2 = \frac{3}{4} \pi^2 \cdot \frac{d}{m} \cdot \eta \cdot r^4 \frac{dr}{d\tau}, \quad (7.9)$$

где  $d$  и  $\eta$  – соответственно плотность и вязкость вещества капли;

$m$  – масса растекающейся капли;

$\tau$  – время.

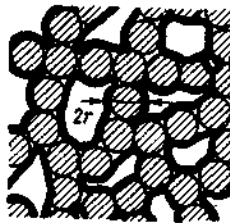


Рис. 7.3 - Схема сетки растекающихся капель (радиусом  $r$ ) перетекающего расплава

Направление влияния указанных свойств расплава на уплотнение стенки до момента затвердевания можно определить из выражения (по Кингери)

$$\frac{d\rho}{dr} = \frac{3\sigma}{2r_0\eta} (1 - \rho), \quad (7.10)$$

где  $\rho$  – относительная плотность (отношение объемной массы к удельной массе);

$r_0$  – начальный радиус частиц.

Таким образом, в микро- и макрообъемах при агломерации толщина и плотность, а следовательно, и прочность стенки между макропорами прямо пропорциональны массе расплава, его поверхностному натяжению и обратно пропорциональны его вязкости. Влияние основности агломерата на показатели его физической структуры приведено на рис. 7.4.

Вязкость агломерационного расплава непрерывно снижается с ростом основности. Особенно резко это снижение проявляется при основности от естественной до 1,2. Зеркальным отражением кривой вязкости является кривая 2 поверхностного натяжения.

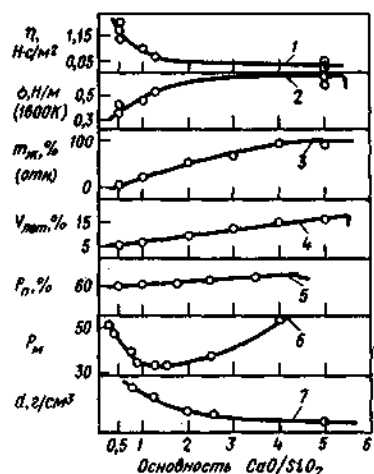


Рис. 7.4 - Влияние основности агломерата на показатели его физической структуры (по Уткову В.А.)

Количество жидкой фазы  $m_{ж}$  при условии полного усвоения флюса изменяется монолитно во всем интервале изменения основности (кривая 3).

Офлюсование агломерата известняком приводит к тому, что с ростом основности агломерата пропорционально увеличивается количество летучих веществ в шихте  $V_{лет}$  (кривая 4). Это вызывает непрерывное увеличение общей пористости пирога агломерата  $P_n$  (кривая 5). С увеличением основности до 1,2 пористость пирога агломерата сосредоточена в крупных порах – каналах. Стенки между этими каналами всё более уплотняются (кривая 6). Однако истинная плотность агломерата с увеличением основности непрерывно снижается (кривая 7).

Таким образом, ход изменения вязкости и поверхностного натяжения агломерационного расплава способствует образованию монолитной физической структуры агломерата.

### 7.3 Прочность вещественной массы агломерата

Вещественная масса офлюсованного агломерата представляет собой спёк, состоящий из зерен первичных минералов, кристаллов, которые выпали из расплава, и объединяющей их связки – стекловидной или кристаллической фазы.

При образовании небольшого количества расплава прочность спека может лимитироваться первичной фазой или фазами, обладающими минимальной прочностью. Прочность фаз характеризуется модулем упругости

( $M_{\text{упр.}}, \text{дин}\cdot\text{см}^{-2}\cdot 10^{11}$ ). Например,  $M_{\text{упр.}}$  для кварца – 8,5, гематита – 24,24, магнетита – 27,3. Из этих данных можно установить нежелательность присутствия в структуре первичных зёрен кварца, как наиболее хрупкой фазы.

Чисто твердофазное спекание при формировании офлюсованного агломерата развито ограничено. Однако его результатом является образование твердофазных соединений, которые служат началом формирования жидких фаз. Для офлюсованных агломератов это феррит кальция ( $t_{\text{пл}} = 1216\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), для неофлюсованных – фаялит ( $t_{\text{пл}} = 1205\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Расплав смачивает твердые частицы и растекается по их поверхности. Для оценки прочности агломерата необходимо знать прочность связующих фаз: ферритов кальция, силикатов кальция, оливинов.

На рис. 7.5 приведена типичная картина изменения фазового состава агломерата с ростом его основности. С увеличением основности агломерата до 1,2 - 1,5 в его составе возрастает количество оливиновой связки и её основность ( $\text{CaO}_x\cdot\text{FeO}_{2-x}\cdot\text{SiO}_2$ , где  $x$  – основность).

Предел прочности на раздавливание и микротвердость оливинов в относительных единицах в сравнении с другими вторичными фазами приведены ниже:

	Сжатие	Микротвердость
Оливин:		
Стекло	100	100
Кристаллический		
$\text{CaO}_x\cdot\text{FeO}_{2-x}\cdot\text{SiO}_2$ , при $x$ равном:		
0,25	576	75
0,50	1230	75
1,00	506	75
Феррит:		
двухкальциевый	309	71
однокальциевый	783	71

При увеличении основности оливинов от  $x = 0,5$  до  $x = 1,0$  предел прочности на сжатие уменьшается в 2,5 раза. При  $x = 1,2$  и 1,5 оливины рассыпаются при охлаждении от  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Из вторичных фаз наиболее опасное влияние на прочность агломерата оказывает оливиновое стекло. Рекристаллизация его при температуре

850-900 °С, путем термообработки готового спека, позволяет повысить прочность агломерата.

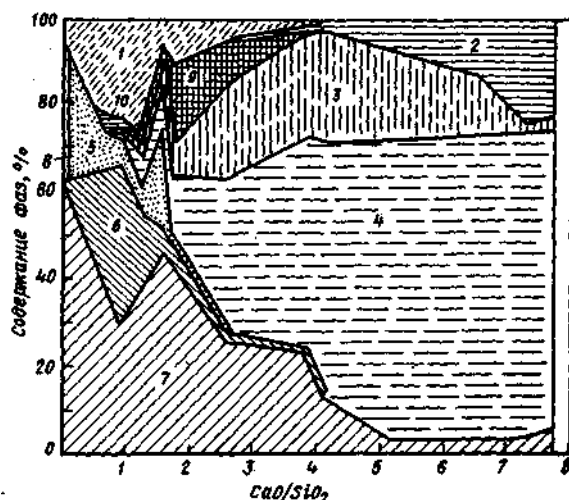


Рис. 7.5 - Изменение фазового состава агломерата из концентрата КМА в зависимости от основности (по Е.Ф. Вегману и С.В. Базилевич): 1- стекло; 2 – трехкальцевый силикат; 3 – ортосиликаты кальция; 4 – ферриты кальция; 5 – железокальцевые оливины; 6 – гематит; 7 – магнетит; 8 – фаялит; 9 – эвтектика; 10 – геденбергит

К образованию стекла приводит быстрое охлаждение расплава, наличие разницы температур интенсивного образования зародышей и роста кристаллов. Увеличение основности расплава снижает способность силикатного расплава к стеклованию. Однако прочность оливинов условного состава  $\text{CaO}_x \cdot \text{FeO}_{2-x} \cdot \text{SiO}_2$  (от  $x = 0,5$  до  $x = 1,0$ ) значительно снижается. Это одна из главных причин снижения прочности агломерата в интервале основностей от 0,9 до 1,2-1,5.

#### 7.4 Многофазность структуры и внутренние напряжения в агломерате

Охлаждение агломерата после его формирования или нагрев в шахте доменной печи вызывают уменьшение или увеличение объема каждой из составляющих его фаз. Поэтому в теле куска агломерата могут возникнуть напряжения.

После исчезновения пластичных масс кристаллические фазы испытывают определенную стесненность деформации. В этом случае возникают внутренние напряжения (Р), которые пропорциональны величине свободного удлинения:

$$P = - E \cdot \alpha \cdot \Delta t \cdot F, \quad (7.11)$$



где  $E'$  – модуль Юнга;  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения;  $\Delta t$  – изменение температуры;  $F$  – площадь поперечного сечения.

Термическое расширение кристаллов анизотропное и может быть выражено коэффициентом линейного расширения  $\alpha$

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT}, \quad (7.12)$$

где  $l$  – длина кристалла при температуре  $T$ ;

$dl$  – термическая деформация, вызываемая изменением температуры на величину  $dT$ .

Размеры кристаллов при нагревании либо при охлаждении изменяются по экспоненциальной формуле

$$l = l_0 \cdot e^{\int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) \cdot dT}. \quad (7.13)$$

Для сравнительно небольших интервалов температур принимают выражение:

$$l \approx l_0 [1 + \alpha(T_2 - T_1)] \quad (7.14)$$

Первые исследования основных фаз, вызывающих внутренние напряжения в агломерате были выполнены В.А. Утковым. Среди известных связей железорудного агломерата распространены стеклообразные силикатные фазы. Они являются ответственными с точки зрения прочности агломератов основностью 1,2 - 1,5.

Были исследованы следующие составы стёкол:  $5\text{FeO} \cdot 5\text{CaO} \cdot 25\text{SiO}_2$ ;  $30\text{MgO} \cdot 30\text{Al}_2\text{O}_3$ ; стёкла составов геденбергита:  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; диопсида  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; ферромонтichelлита  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ; одно- и двухкальциевые ферриты кальция, двухкальциевый силикат  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и железорудный концентрат.

Исследование проведено dilatометрическим методом – измерение удлинения в зависимости от температуры. Диллатограммы приведены на рис.7.6. Судя по результатам исследования, наиболее благоприятной представляется связка из ферритов кальция: кривые 5, 6 близки между собой и кривой 7 – железорудного концентрата и главное не претерпевают заметных резких отклонений от линейной зависимости  $\Delta l/l = f(T)$ .

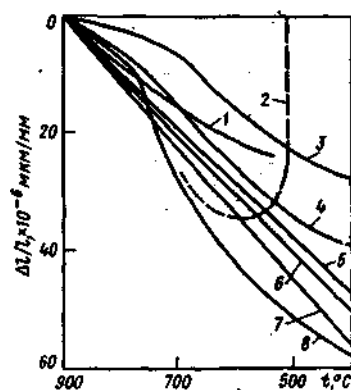


Рис. 7.6 - Дилатометрические кривые синтетических фаз агломерата: 1 – стекло состава 15 % FeO, 5 % CaO, 25 % SiO<sub>2</sub>, 30 % MgO, 0,25 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – двухкальциевый силикат; 3 – стекло состава геденбергита; 4 – стекло состава диопсида; 5 – двухкальциевый феррит; 6 – однокальциевый феррит; 7 – железорудный концентрат; 8 – стекло состава оливина

Стекловидные связки лишены этого качества. Перегиб кривой ферромонтichelлита (8) расположен в интервале 700-800 °С с наибольшим отклонением рассматриваемого свойства от первичных зерен при 600 °С. Нелинейно изменяются в объеме и остальные испытанные составы стекловидных связок. Поэтому вполне естественно ожидать, что перевод структуры агломерата на ферритно-кальциевую связку окажет благоприятное влияние на его прочность. Препятствием может служить только полиморфизм двухкальциевого силиката, который приводит к очень большим внутренним напряжениям. Поэтому особого внимания заслуживает проблема предотвращения полиморфизма двухкальциевого силиката. Это соединение обнаруживается в структуре агломерата уже при основности 0,8. Количество его увеличивается с повышением основности.

## 7.5 Образование и стабилизация двухкальциевого силиката в структуре агломерата

### 7.5.1 Особенности образования химических соединений при спекании офлюсованных железорудных шихт

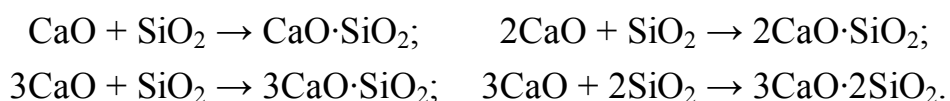
Офлюсованный агломерат может терять прочность под влиянием гидратации неусвоившихся в процессе спекания зерен оксида кальция (CaO), сопровождающейся увеличением объема вещества на 10 %.

Во избежание этого в шихту рекомендуется давать известняк крупностью 0-3 мм (95-98 %). Вовлечение оксида кальция в химические соединения является одной из главных задач минералообразования при спекании агломерата.

Основность насыщенного оксидом кальция агломерата  $M_n = \text{CaO}_n / \sum \text{SiO}_2$  для типичного по составу железорудного концентрата равна 12,5. С точки зрения пределов насыщения основность агломерата 1,2-1,4 не может являться причиной разупрочнения агломерата, если обеспечены условия по гомогенизации и температуре до полного взаимодействия.

Ясно, что CaO до указанной основности насыщения наиболее быстро может быть усвоена, если при ведении процесса допускается большое количество расплава. Это условие неприемлемо для агломерационной ленты по причине заплавления колосниковой решетки. Уровень температуры спекания должен быть чуть выше ликвидуса соответствующих диаграмм состояния.

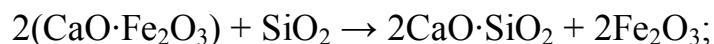
Установлена термодинамическая последовательность устойчивости силикатов кальция при различном соотношении  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  по следующим реакциям:



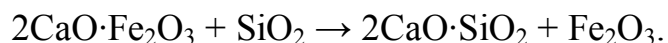
Возможности образования алита ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) в структуре агломерата ограничены из-за его способности самопроизвольно разлагаться при температуре 950 °С. Процесс резко ускоряется в присутствии оксидов железа. В структуре агломерата также редко встречаются  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (волластонит) и  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (ранкинит). Это объясняется их меньшей термодинамической устойчивостью в железистых системах по сравнению с железокальциевыми оливинами  $\text{CaO}_x \cdot \text{FeO}_{2-x} \cdot \text{SiO}_2$  – типичной связкой обычных офлюсованных агломератов.

При анализе кинетики взаимодействий в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается отличие в образовании силикатов и ферритов кальция. Так для завершения формирования  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  требуется от 9 до 20 часов. Ферриты кальция образуются значительно быстрее: за 1 мин при 1190 °С получается 74 %  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и остальное  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, если шихта представляет собой гомогенную смесь, то конечным итогом всех возможных взаимодействий в замкнутой системе определяется наиболее термодинамически устойчивым соединением. Известно, что этим соединением является  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Если в систему, состоящую из ферритов кальция ввести кварц и хорошо их перемешать в шаровой мельнице, то при нагреве такой смеси за 0,5 мин до 1200 °С и выдержке в течении 1-2 мин нацело протекает реакция:



аналогично, но при температуре 1250 °С:



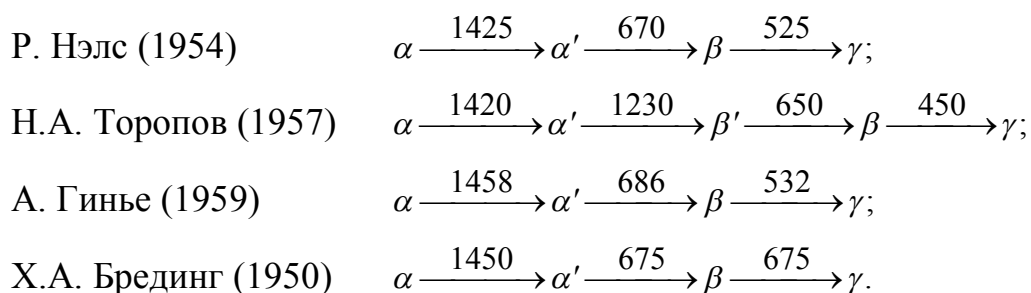
Причем полученный спек самопроизвольно разрушается из-за полиморфизма  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Поскольку агломерационная шихта, как отмечалось выше, не является гомогенной смесью и контакты между  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , образовавшимся в твердой фазе ограничены, то в условиях аглопроцесса при температуре 1220 - 1250 °С эти реакции имеют ограниченное развитие.

### 7.5.2 Полиморфизм двухкальциевого силиката

Полиморфное превращение двухкальциевого силиката (ортосиликата кальция) сопровождающееся увеличением объема и способное превратить в порошок цементный клинкер и металлургические шлаки. Это же возможно и в агломератах. При малом содержании  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  агломерат не рассыпается, но является причиной возникновения внутренних напряжений. Таким образом, предотвращение полиморфизма  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в составе офлюсованного агломерата неизбежно приведет к повышению его прочностных характеристик.

Двухкальциевый силикат имеет кристаллическую решетку со связями ионного типа. Основой структурных типов кристаллических силикатов является кислородный тетраэдр, в центре которого располагается атом кремния. Ортосиликат кальция относится к оливиновому ряду островных силикатных структур, где кислородные тетраэдры связаны между собой катионами металла.

Фазовые превращения  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  по данным исследователей приведены ниже:



Переход  $\alpha' \rightarrow \gamma$  сопровождается наибольшим увеличением объема (12 %), а переход  $\beta \rightarrow \gamma$  - увеличением объема 10 %.

### 7.5.3 Методы предотвращения полиморфизма двухкальциевого силиката

Стабилизацией двухкальциевого силиката называют предотвращение рассыпания спёка двухкальциевого силиката. Различают стабилизацию термическую, кристаллохимическую и физическую.

Термическая стабилизация достигается резким охлаждением образцов, когда ионы кристаллической решетки не успевают перегруппироваться. При температуре ниже точки перехода неупрочнённой  $\gamma$ -фазы (525-675 °C) существуют критические размеры зародышей новой фазы. Зерно размером более 30 мкм неизбежно подвергается превращению  $\beta \rightarrow \gamma$ , напротив  $\beta$ -фаза полностью сохраняется при охлаждении зерен менее 5 мкм. Стабилизация  $\beta$ -фазы может быть достигнута при образовании её путем кратковременного изотермического обжига, когда величина зерна не превышает критический размер.

Кристаллографическая характеристика модификаций двухкальциевого силиката приведена в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Кристаллографическая характеристика модификаций двухкальциевого силиката  $C_2S$

Модификация $C_2S$	Аналоги модификаций	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> (при температуре, °C)	Тип структуры	Постоянные кристаллической решетки
$\alpha$ -2CaO·SiO <sub>2</sub> (нагельшмидтит) * <sup>1</sup>	9CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·3SiO <sub>2</sub> $\alpha'$ = 2NaF·BeF <sub>2</sub>	3,07 (1500)	Гексагональный	$b_0=5,45$ , $c_0=7,18$
$\alpha'$ -2CaO·SiO <sub>2</sub> (брeдигит) * <sup>2</sup>	23CaO·K <sub>2</sub> O·12SiO <sub>2</sub> $\alpha'$ = 2NaF·BeF <sub>2</sub>	3,31 (700)	Ромбический	$a_0=5,30$ , $b_0=9,55$ , $c_0=6,78$
$\beta$ -2CaO·SiO <sub>2</sub> (белит, фелит, ларнит) * <sup>3</sup>	$\beta$ = 2NaF, BeF <sub>2</sub>	3,38 (20)	Моноклинный	$a_0=5,48\pm0,02$ , $b_0=6,76\pm0,02$ , $c_0=9,28\pm0,02$ , $\beta=94^033'$
$\gamma$ -2CaO·SiO <sub>2</sub> * <sup>4</sup>	2Mg·SiO <sub>2</sub> $\gamma$ = 2NaF·BeF <sub>2</sub>	2,97 (20)	Ромбический	$a_0=5,06$ , $b_0=11,28$ , $c_0=6,78$

\*1 – устойчив в области температур от 2130 до 1438 – 1456 °C; \*2 – тоже, от 1438 – 1456 до ~850 °C; \*3 – оптические постоянные:  $N_d = 1,735$ ,  $N_p = 1,717$ ; \*4 – устойчив ниже 850 °C, оптические постоянные:  $N_d = 1,654$ ,  $N_p = 1,642$ .

Представляет практическое значение насколько эта стабилизация окажется надежной при последующем нагреве. Не будет ли полученный стабильный агломерат разрушаться при нагреве в доменной печи? Опыты показали, что достигнутая стабилизация сохраняется при повторном нагреве до 500, 600, 1000 и 1200 °С.

Переход  $\beta \rightarrow \gamma$  при 540-700 °С и больших выдержках (8-18 суток) невозможен. Это явление объясняется тем, что создаются неблагоприятные условия для роста зерна, которые сохраняются и при более высоких температурах (1000-1140 °С). Лишь при выдержке при 1200 °С в течении 2 часов наблюдается саморассыпание спека в процессе последующего охлаждения (в спеке обнаружена  $\gamma$ -фаза).

Кристаллохимическая стабилизация основана на образовании твёрдых растворов двухкальциевого силиката с некоторыми примесями. Кристаллохимическими стабилизаторами могут быть: 1) оксиды хрома, ванадия, фосфора, бора, марганца, бария, кальция; 2) щелочи ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ); 3) ортосиликаты бария, магния, железа, марганца.

При оценке стабилизатора исходят из общих требований, необходимых для образования твердых растворов, а именно сходство структурно-химических типов и кристаллических решеток, а также учитывать близость или сравнимость численных значений параметров решеток.

Двухкальциевый силикат стабилизируется такими анионами, ионный радиус которых менее 0,39 Å ( $r_{\text{Si}^{4-}}$ ), и катионами, ионный радиус которых более 1,04 Å ( $r_{\text{Ca}^{2+}}$ ). Таковы ионы  $\text{BO}_4^{5-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ . Возможна стабилизация путем замещения  $\text{Ca}^{2+}$  катионами  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Sr}^{2+}$ ;  $\text{K}^{1+}$ ;  $\text{Na}^{1+}$ . Обратное действие оказывают ионы  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ .

Для условий агломерации практическое значение имеют оксиды магния, марганца, глинозема, а также микродобавки веществ, содержащих комплексные стабилизаторы двухкальциевого силиката, например, красный шлак, являющийся отходом глиноземного производства. Примерный химический состав красного шлама (%%): 29,79  $\text{FeO}$ ; 2,95  $\text{FeO}$ ; 10,39  $\text{CaO}$ ; 7,14  $\text{SiO}_2$ ; 13,37  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4,32  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,6 S; 0,71  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 10 П.П.П.

Наибольшее значение для железорудных агломератов имеет стабилизация двухкальциевого силиката ферритами кальция. Её можно достичь при содержании в связке ферритов кальция более 25 %.

В стабильных спёках область взаимной растворимости между силикатом и ферритами отсутствует. Поэтому в этом случае кристаллохимический механизм неосуществим.

Физической считают такую стабилизацию, при которой зёрна двухкальциевого силиката окружены плотнообволакивающей средой ионного состава, не оказывающей на него химического влияния. Физическая стабилизация возможна, когда сдавливается при внутреннем образовании минимальное количество  $\gamma$ -фазы.

Для оценки критического давления можно использовать уравнение Клайперона-Клаузиса:

$$\frac{dT}{dP} = T(V_{\gamma} - V_{\beta})q, \quad (7.15)$$

где  $V_{\gamma}$  и  $V_{\beta}$  – мольные объёмы модификаций  $\gamma$  и  $\beta$  до и после инверсии;  
 $q$  – тепловой эффект превращения.

Если переход  $\beta$  в  $\gamma$  начинается при 600 °С, а теплота превращения близка 1470 Дж/моль (350 ккал/моль), то  $\frac{dT}{dP} = 0,335$ . Снижение температуры перехода до 0 °С соответствует 187 МН/м<sup>2</sup> (1850 ат) или 203 МН/м<sup>2</sup> (2000 ат).

Давление на зерно может создаваться искусственно или возникать самопроизвольно, как реакция окружающей среды на усилие развиваемое кристаллом, объём которого увеличивается в процессе превращения  $\beta \rightarrow \gamma$ . Если считать, что источником внешнего давления на зерно  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  является реакция окружающей среды, то можно ориентировочно оценить условия предотвращения перехода  $\beta \rightarrow \gamma$  в зависимости от размера зерна. Установлено, что его размер не должен превышать 30 мкм.

Вследствие неоднородности состава микрообъёмов агломерата в его отдельных участках может происходить переход  $\beta \rightarrow \gamma$ . Это вызывает повышение давления, вследствие чего переход может прекратиться прежде, чем произойдет разрушение микрообъёма. Этим объясняется наблюдаемое сосуществование  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз в нерассыпавшемся спёке, а также наличие пыли в мелочи, состоящей из  $\gamma$ -фазы.

Сложность явлений при агломерации и составов агломерационных шихт не позволяет квалифицировать механизм стабилизации  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ферритами кальция каким-либо одним термином.

Основы стабилизации закладываются ещё в высокотемпературной стадии процесса, когда должны быть соблюдены условия, при которых исключено достижение зернами двухкальциевого силиката критического размера (30 мкм).

Тем не менее, результаты изучения стабильности спёков позволяют дать прогноз о влиянии изменения в составе шихты на прочностные свойства агломерата. Представляет интерес исследование влияния оксидов алюминия и магния на стабильность ферритокальциевого спёка, содержащего различное количество  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

В магнезиальном спёке это происходит в результате образования тройных кальций-магниевого силикатов и снижения крупности кристаллов всех фазовых составляющих. В глинозёмном спёке  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  оказывается в составе геленита.

## 7.6 Блочная структура агломерата

Спекание компонентов агломерационной шихты, включающих оксиды железа и пустой породы (кремнезём, карбонаты кальция, магния), происходит в результате размягчения и плавления. Эти процессы происходят только в зоне горения твердого топлива, так как лишь здесь температуры достаточны для перегрева веществ выше поверхности солидуса (размягчение) и ликвидуса (плавление) по соответствующим диаграммам состояния.

Высококачественный агломерат прочен, почти не разрушается при нагреве и восстановлении в доменной печи, характеризуется высокой восстановимостью, высокой температурой начала размягчения и коротким интервалом размягчения.

Прочность агломерата определяется строением его кусков (их текстурой) и минералогическим составом. Профессор Е.Ф. Вегман установил, что кусок агломерата не является однородным и представляет собой систему блоков (сгустков вещества), разделённых крупными порами неправильной формы. Блоки сварены друг с другом по поверхности и текстура куска в целом напоминает строение виноградной грозди. На рис. 7.7 показана текстура производственного агломерата на одном из участков куска. Видны три блока, разделённые крупными порами. Независимо от особенности формы и размеров блоки имеют одинаковое концентрически-зональное строение. Периферийная зона блока состоит главным образом из кристаллов магнетита, между которыми



находится небольшое (5-10 %) количество силикатной связки и стекла. Ближе к центру расположена промежуточная зона с повышенным (10-30 %) количеством связки. В центре блока имеется одно или несколько силикатных «озёр», которые на 60-80 % состоят из железо-кальциевых оливинов с включением силикатов кальция, стекла, дендритов магнетита. Остатки руды встречаются только в периферийной зоне блока, а остатки коксовой мелочи только в центральной части. Стенки пор в пределах блока тонкие. Размер блоков увеличивается при увеличении крупности твердого топлива используемого для спекания.



Рис. 7.7 - Объемная картина блочного строения агломерата  
(Е.Ф. Вегман, 1982 г.)

На рис. 7.8 приведена схема формирования системы из трёх блоков. После воспламенения частиц коксовой мелочи вокруг них образуются сгустки расплава. Размеры сгустков растут и они начинают касаться друг друга. После выгорания частиц твёрдого топлива расплав охлаждается и кристаллизуется в первую очередь в наиболее холодной, периферийной зоне блока (рис. 7.8, г). Первым выделялся из жидкой фазы магнетит и расплав отеснялся в наиболее горячую центральную часть блока. Силикатный расплав, обеднённый оксидами железа, кристаллизуется последним, образуя центральное силикатное озеро. Мелкие поры внутри блоков являются результатом прохождения воздуха и отходящих газов через расплав. Размер и объем пор между блоками зависит от степени упаковки частиц шихты. При наиболее плотной упаковке объем пор

составляет 25 - 30 %. В ходе спекания из шихты выгорает коксовая мелочь (15 - 20 %). Таким образом, объем расплава на 25 - 40 % меньше, чем объем шихты.

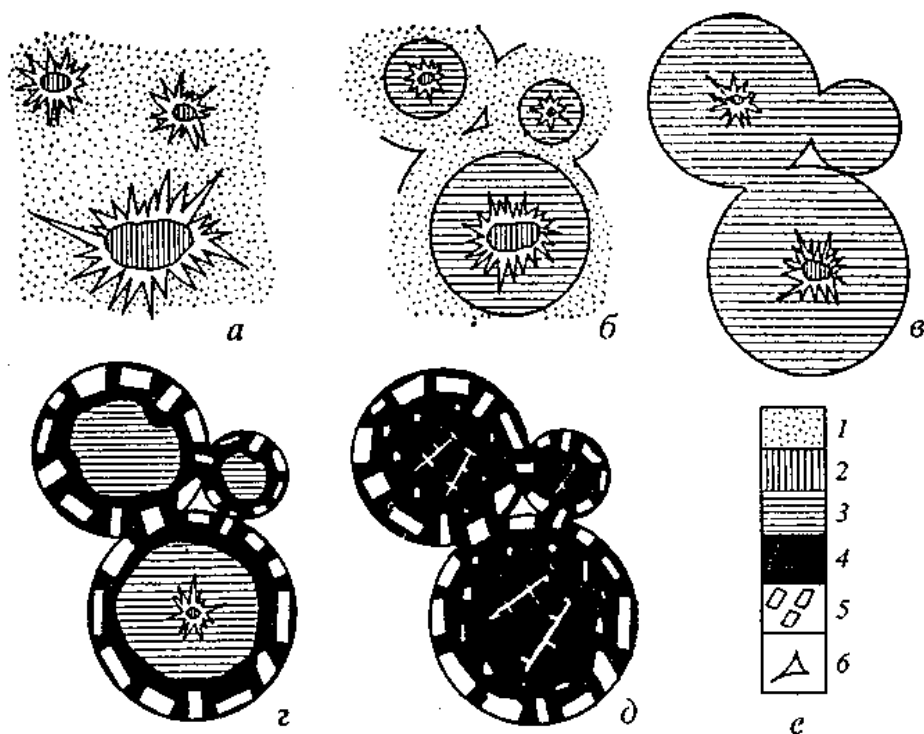


Рис. 7.8 - Схема формирования блоков агломерата (по Е.Ф. Вегману): а – агломерационная шихта (в рудной части шихты показаны частицы коксовой мелочи); б – начало горения частиц коксовой мелочи и плавления шихты вокруг них; в – рост капель расплава и образование усадочных раковин; г – образование единой системы соприкасающихся блоков; д – начало кристаллизации блоков, выделение кристаллов магнетита из расплава на периферии блоков; е – окончательный вид текстуры агломерата

В пироге агломерата блочная текстура кусков наиболее четко проявляется в верхней и особенно в средней его частях. Вблизи колосниковой решетки тепловой уровень процесса возрастает, поэтому здесь образуется монолитный литой кусок агломерата.

При разрушающих нагрузках в первую очередь разрушаются связи между блоками. Что касается самих блоков, то они являются прочными образованиями с литой концентрически-зональной структурой.

Кроме текстуры агломерата на его прочность большое влияние оказывает минералогический состав спека. Присутствующие в кусках агломерата остатки шихты, гематита, магнетита, кварца значительно ослабляют кусок. Особенно

вредно действуют включения известняка и извести. Известь гасится водой ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ ) с образованием портландита и увеличением объема, приводящим к разрушению куска агломерата. Вредное воздействие на прочность агломерата оказывает присутствие в его структуре хрупкого стекла, в особенности двухкальциевого силиката. Он при охлаждении куска агломерата (675 °С) претерпевает полиморфное превращение  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  с увеличением объема на 11 - 12 %. Это создаёт внутреннее напряжение в куске агломерата и его прочность резко снижается.

Изменение минералогического состава агломерата тесным образом связано с повышением основности агломерата. Это влияние отражено на рис. 7.9. Прочность спёка начинает резко снижаться с основности 0,4 - 0,5, при которой в структуре появляется  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Минимальная прочность агломерата соответствует основности агломерата 1,3 - 1,5. Дальнейшее повышение основности приводит к появлению в структуре ферритов кальция и  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  не подверженным полиморфизму. Структура агломерата становится более однородной, что способствует повышению прочности агломерата. Таким образом, высокоосновный агломерат (железофлюс) оказывается таким же прочным, как неофлюсованный агломерат.

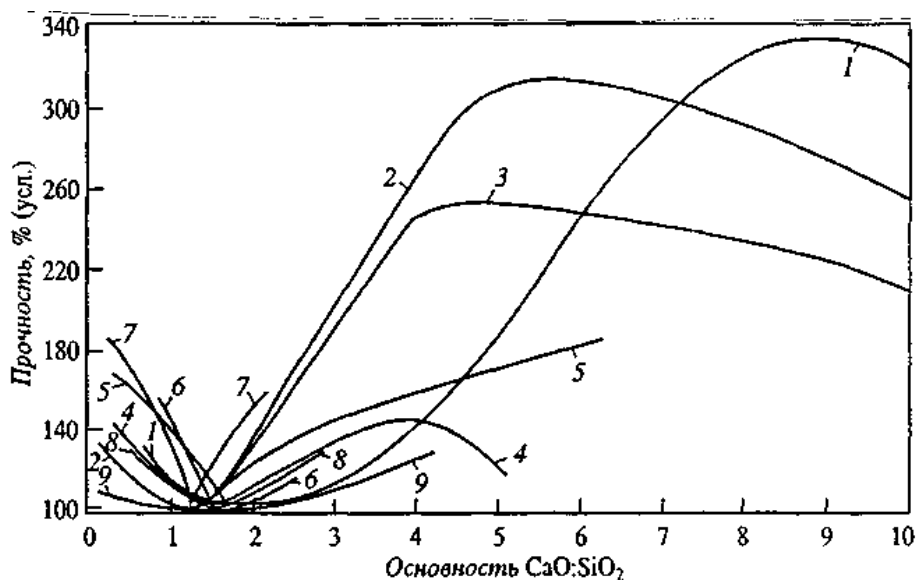


Рис. 7.9 - Влияние основности агломерата на его прочность в зависимости от качества сырья: 1-3 – тонкоизмельченный концентрат соответственно богатый, средний и бедный железом; 4 – смесь руд; 5 - смесь тонкого концентрата и пылеватых руд; 6 – магнетитовая руда; 7 – гематитовая руда; 8, 9 – смесь руд

## 7.7 Ферритный агломерат. Ферритная смесь, способ ее приготовления и использования в агломерационном процессе

Период изучения ферритов кальция с середины 70-х годов XX столетия оказался наиболее плодотворным в познании природы образования и свойств ферритных фаз при окусковании железорудных офлюсованных материалов. В агломератах, спекаемых с пониженным (до 2-3 %) расходом углерода и соответственно низким (5-7 %) содержанием закиси железа, ферриты становятся преобладающими фазами связки, так как для их образования необходимы присутствие трехвалентного железа и достаточно низкая температура (около 1200 °С). Процесс получения такого ферритного агломерата считается наиболее перспективным современным способом агломерации при окусковании богатых железорудных концентратов (65-67 % Fe). На рис. 7.10 приведены данные о различии тепловых режимов процессов агломерации.

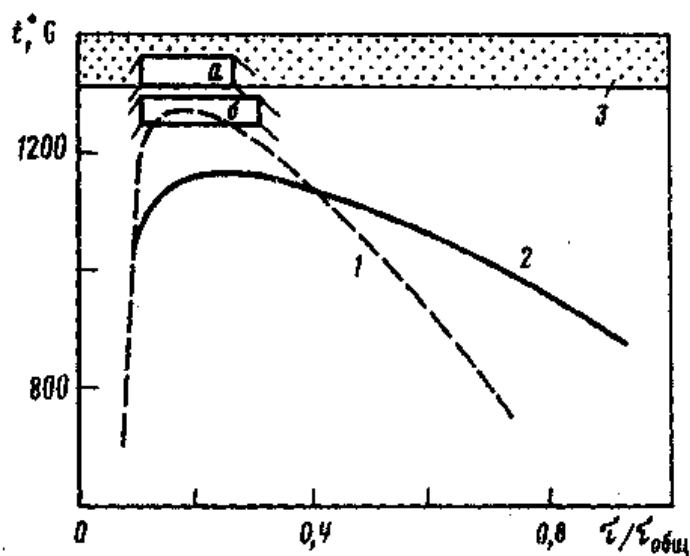


Рис. 7.10 - Различия тепловых режимов процессов агломерации (по М.С. Модель, В.Я. Лядовой): а – агломерация с плавлением; б – низкотемпературная агломерация. Технология: 1 – обычная; 2 – с низким содержанием FeO; 3 – область образования многокомпонентного агломерата;  $\tau/\tau_{общ}$  – относительное время спекания

Большая гетерогенность агломерационной шихты приводит к разграничению её фракций по химическому составу. В грубозернистых фракциях аглоруды около 50 % приходится на фракцию более 3 мм. При смешивании, увлажнении и окомковании шихты все её компоненты,

перемещаясь и слипаясь друг с другом, сегрегируют в определенные микрообъемы. Крупные частицы руды и возврата (2-3 мм и более) являются центрами окомкования, а дисперсные (0,05-0,1 мм) участвуют в формировании оболочек на поверхности гранул, а также находятся в составе остальной шихты, т.е. с известняком, известью, коксиком, рудой и концентратом.

Исходя из равновесий в системе  $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , конечная структура должна быть представлена оксидами железа и застывшим шлаком. Однако минералогический состав агломерата и окатышей намного сложнее, а отдельные их участки отличаются от среднего химического состава шихты.

Образование первичного расплава происходит путем плавления эвтектик твердофазных соединений ферритов кальция и фаялита с оксидами железа и пустой породы. В образовавшемся расплаве растворяются исходные компоненты шихты, повышая при этом концентрацию оксидов железа, кальция, магния, алюминия, что в условиях ограниченного перемешивания расплава снижает скорость перехода этих компонентов в расплав. Одним из важных процессов является усвоение флюса, представленного оксидами кальция и магния. При более высоком содержании оксида кальция в расплаве преимущественно растворяется оксид магния, а нерастворенный оксид кальция остается в структуре в виде неусвоенной извести. Оксид магния практически прекращает растворяться при незначительных его концентрациях в расплаве. Прочная структура окускованных материалов формируется в отсутствие неусвоенных частиц флюса. Для полного его усвоения в технологических процессах окускования оксиды кальция и магния необходимо перед расплавлением перевести в твердофазные соединения.

При растворении кварца в первичном расплаве образуются промежуточные соединения силикатов кальция и железокальциевых оливинов, которые благодаря их высокой температуре плавления и вязкости застывают и тормозят процесс растворения исходных компонентов. Добавка в шихту оксидов магния и алюминия ограничивает развитие реакций образования силикатов кальция при увеличении концентрации кварца в шихте.

С учетом ранее установленных закономерностей процесса опекания при окусковании железорудных офлюсованных материалов для получения продукта повышенного качества необходимо на стадии твердофазного спекания или в отдельных агрегатах обеспечить перевод оксидов кальция и магния в соединения с оксидами железа. В случае с ферритами

кальция это обеспечит образование расплава при относительно низких температурах, а магнезиоферрит при высокой концентрации кварца в шихте ограничит количество расплава.

Железная руда в составе аглошихты выполняет важную функцию – способствует перераспределению флюса между мелкими и крупными фракциями руды. Обычно в аглоруде содержится 15 % и более кремнезёма, для офлюсования которого вводится необходимое количество известняка и извести, которые концентрируются в мелкой части шихты. Поэтому эта часть шихты характеризуется повышенной основностью (1,8-2,2) по сравнению со средней основностью агломерата 1,25 - 1,35. В мелкой части шихты протекают реакции ферритообразования (рис. 7.11).

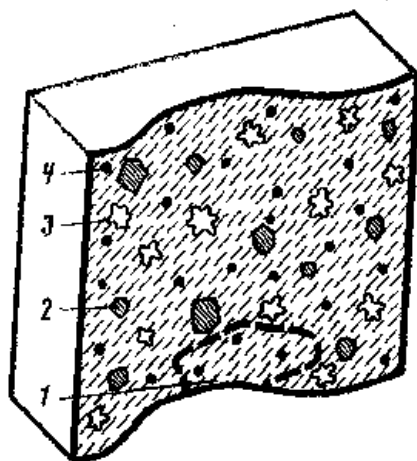


Рис. 7.11 - Схема перераспределения компонентов в окомкованной аглошихте с общей основностью 1,25-1,30 (по М.С. Модель, В.Я. Лядовой):

- 1 – реакционноспособный объем (РО) из частиц фракций 0-3 мм с основностью 2,2; 2 – кусковая руда крупностью > 3 мм; 3 – возврат крупностью > 3 мм;
- 4 – коксик

При кратковременности агломерационного процесса (12-15 мин), когда продолжительность пребывания шихты в зоне максимальных температур равна 2-3 мин. реагируют между собой только мелкие частицы. Структура спёка агломерата (рис. 7.12) иллюстрирует различную степень взаимодействия между компонентами шихты различной крупности. Мелкая шихта достаточно интенсивно спечена. Расположенный рядом крупный кусочек руды не претерпел заметных изменений. Образовавшаяся шлаковая связка представлена

ферритами кальция. Таким образом, агломерат, где связкой являются ферриты кальция, является более гетерогенным.

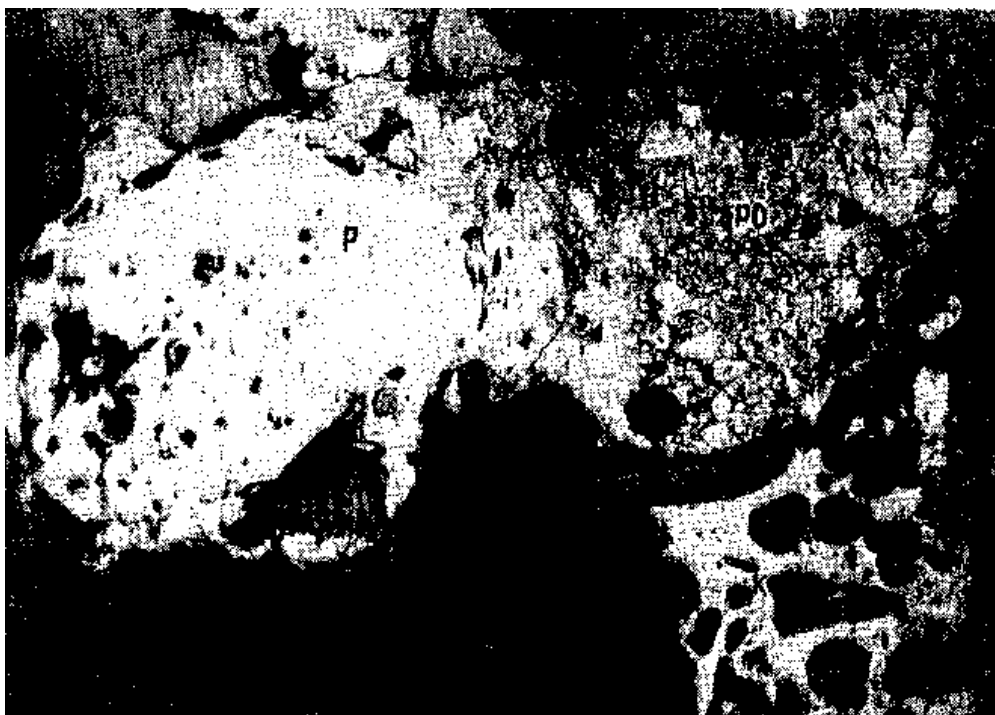


Рис. 7.12 - Реакционноспособные объемы (РО) из частиц мельче 3 мм, кусковая руда (Р) и кокс (К) в микроструктуре верхней части пирога агломерата (свет отраженный,  $\times 30$ , фото Т.Я. Малышевой)

Шихта для производства офлюсованного железорудного сырья – агломерата и окатышей, содержащая рудную часть и флюсы (с добавлением бентонита для окатышей и кокса для агломерата), в целом, соответствует условиям для реакций ферритообразования. Если рудная часть окатышей состоит из одного концентрата и последующие реакции взаимодействия могут быть рассмотрены на его основе, то в состав части шихты агломератов входят концентраты и руды различных месторождений. Несмотря на эти различия и наличие кокса в аглошихте, основные характеристики офлюсованной шихты, определяющие ее подготовленность к реакциям ферритообразования, в окатышах и агломератах одни и те же. К таким характеристикам относятся основность  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , а также глиноземный  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  и магнезиальный  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  модули реакционноспособных мелких фракций шихты.

Подготовленная к спеканию шихта окатышей и агломератов представляет собой разнородную по вещественному, химическому и гранулометрическому составам массу, частицы которой при последующем окомковании

перераспределяются в зависимости от их крупности, свойств поверхности, общей влажности, способов окомкования и других факторов. Большую роль в этом процессе играет степень измельчения рудных частиц и флюсов, которая предопределяет возможность скопления их в определенных объемах, приобретающих разную степень офлюсования. В окатышах степень офлюсования микрообъемов зависит от того, насколько измельченными окажутся кремний- и кальцийсодержащие компоненты шихты. В том случае, когда в составе концентратов содержатся крупные включения кварца или других силикатов, а известняк хорошо и равномерно измельчен, отдельные скопления дисперсных частиц в объеме окатыша приобретают основность, превышающую его общую основность, и, наоборот, при плохом измельчении известняка основность микрообъемов, состоящих из мелких частиц, понижается.

Крупнокусковый (3 мм и более) возврат, так же как и руда, инертен по отношению к спекаемой мелкой шихте и практически не участвует в реакциях минералообразования. При пребывании в зоне максимальных температур обломки возврата становятся пластичными за счет частичного размягчения шлаковых связей. Такой возврат, прошедший двойную (или тройную) термообработку, отличается структурой, состоящей из крупных идиоморфных кристаллов магнетита, сцементированных силикатной или ферритно-силикатной связкой.

Таким образом, именно в мелкой части шихты происходит спекание частиц и формирование шлаковых связей, цементирующих рудные зерна. От состава этих связей и характера срастаний их с рудными зернами зависят свойства формирующегося аглоспека. Объемы-скопления мелких частиц, активно взаимодействующих при спекании, названы реакционно-способными. К ним отнесены частицы фракций менее 3 мм. Такой предел крупности установлен по многочисленным экспериментальным данным, полученным при анализе аглошихт ряда предприятий. Разделение объемов шихты на реакционно- и нереакционноспособные проведено по границе крупности частиц 3 мм, так как именно на границе этих фракций обычно наблюдается резкое изменение значений основности, что определяет направление протекающих в них реакций.

Количество реакционноспособных объемов в шихте может быть увеличено путем предварительного совместного измельчения флюса с



богатыми по железу компонентами шихты. Это подготовка и ввод в шихту ферритной смеси (Г.Г. Ефименко, Д.А. Ковалёв).

Как уже отмечалось выше важным этапом процесса спекания при агломерации является взаимодействие компонентов шихты в твердых фазах. Исследование свойств расплавов, образующихся в процессах окускования железорудных офлюсованных шихт, показало, что наиболее благоприятными свойствами обладают железокальциевые оксидные расплавы, образующиеся при расплавлении ферритов кальция. Для интенсификации процесса ферритообразования в твердой фазе было предложено приготавливать ферритную смесь и вводить её отдельным компонентом в шихту в качестве одного из флюсов при подготовке шихты для производства агломерата и окатышей.

Компонентами ферритной смеси являются гематитсодержащие материалы и флюсы, входящие в состав шихты. Количество этих материалов в смеси выбирается исходя из их стехиометрического соотношения в химической формуле однокальцевого феррита. Однако, учитывая несовершенство контакта между компонентами смеси и возможность его нарушения в технологических операциях по подготовке шихты, это соотношение может изменяться. Компоненты смеси совместно измельчаются. Тесный контакт, образующийся между реагирующими веществами в процессе совместного измельчения, обеспечивает равномерное распределение смеси в объеме шихты и достижение высокой степени завершенности реакций в смеси твердых веществ благодаря активации поверхности зерен и ускорению вследствие этого химических реакций.

При использовании известняка в смеси процесс диссоциации карбоната кальция протекает параллельно с образованием однокальцевого феррита. Термографические исследования показали, что после завершения процесса диссоциации карбоната кальция экзотермический эффект образования химических соединений при содержании ферритной смеси в шихте больше. Это свидетельствует о более полном взаимодействии оксидов кальция и железа в твердой фазе. Температура образования расплава при увеличении количества ферритной смеси в шихте сдвигается в область более высоких значений и составляет 1205 °С вместо 1195 °С для обычных условий. Термограммы шихт, содержащих ферритную смесь, показали также, что процессы ферритообразования получают значительное развитие до начала диссоциации

флюса. Эндотермические эффекты диссоциации при этом существенно уменьшались. Заметный эффект образования расплава наблюдается при температуре 1215 °С, что практически соответствует температуре плавления чистого однокальциевого феррита.

Одновременно с интенсификацией процесса ферритообразования при вводе ферритной смеси, полученной совместным измельчением возврата обожженных окатышей и известняка, отмечено появление метасиликата кальция.

Скорость образования контактов между частицами реагирующих компонентов при совместном измельчении определяется числом единичных механических воздействий в единицу времени и их энергией:

$$V = K_m \cdot x \cdot S_{\text{конт.}}, \quad (7.16)$$

где  $K_m$  – константа, характеризующая вероятность протекания реакции при данной величине механического воздействия на единицу контактной поверхности;

$x$  – число механических воздействий в единицу времени;

$S_{\text{конт.}}$  – площадь контактирующих участков веществ А и Б в смеси в момент механического воздействия.

Для определения поверхности контактирующих участков рассматривается следующая схема (рис. 7.13).

Степень превращения веществ описывается следующим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Z \cdot \frac{S_A^M \cdot S_B^M \cdot S_i^M \cdot m_{0A} \cdot m_{0B}}{(\sum S_i^M \cdot M_i)^2}, \quad (7.17)$$

где в  $Z$  включены постоянные

$$Z = \frac{M_A \cdot K_m \cdot x \cdot \delta \cdot \rho \cdot S_{\text{эф.}}}{N_0 \cdot m_{0A} \cdot b \cdot N_i \cdot 6 \cdot 10^{-6}}, \quad (7.18)$$

где  $S_A^M$  и  $S_B^M$  – мольная поверхность веществ А и Б;

$m_A$  и  $m_B$  – количество молей веществ А и Б;

$\sum S_i^M \cdot M_i$  – общая поверхность смеси;

$\alpha$  – степень превращения вещества;

$\varepsilon$  – коэффициент, учитывающий отклонение от стехиометрии, равный  $\varepsilon = c/e$ ;

$c$  – стехиометрический коэффициент реакции;

$e$  – мольное соотношение между А и Б в исходной смеси;

$M_i$  – молекулярная масса;

$\delta$  – толщина слоя;

$\rho$  – плотность;

$S_{\text{эф.}}$  – площадь, приходящаяся на один удар;

$b$  – коэффициент упаковки;

$\tau$  – время работы барабана.

При  $S_B^M \gg S_A^M$  следует, что скорость реакции между двумя порошкообразными твердыми телами лимитируется величиной поверхности наиболее трудно измельчаемого вещества.

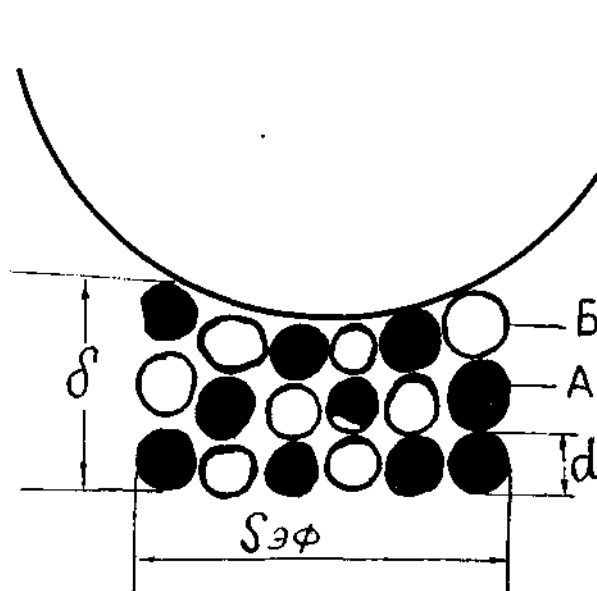


Рис. 7.13 - Схема контактов двух веществ при совместном измельчении

По сравнению с обычной технологией добавка 15 % измельченного возврата приводит к снижению удельной производительности установки. Аналогично происходит и при измельчении известняка. Если же дополнительный возврат смешивать с известняком, а затем их совместно измельчать, то наблюдается увеличение производительности установки и повышение прочности агломерата. Соответственно возрастают выход годного агломерата и вертикальная скорость спекания. Лучшие показатели получаются, если смесь содержит 80-60 % возврата и 20-40 % известняка. При этом интенсифицируется ход процесса спекания (рис. 7.14). Аглошихта с ферритной смесью спекается в начальный момент более интенсивно. Так, по сравнению с

шихтой, где был измельчен дополнительный возврат без известняка, ферритная смесь способствует достижению более высоких температур в верхней части слоя, соответствующих температуре образования расплава. Об образовании расплава свидетельствует увеличение перепада статического давления и некоторое снижение скорости фильтрации. В пользу более интенсивного повышения температуры свидетельствует резкое снижение содержания кислорода в отходящих газах.

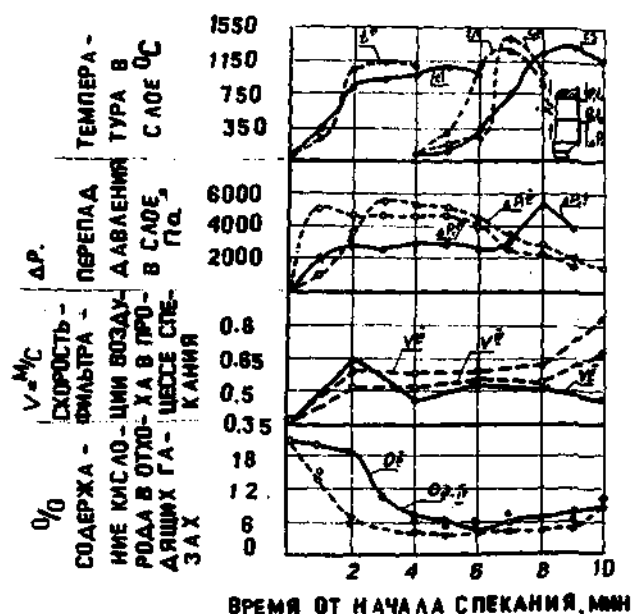


Рис. 7.14 - Изменение параметров процесса агломерации при использовании ферритной смеси: I, V, VII – обычная технология; IV, VI – содержание ферритной смеси 10% + известняк; II, VIII – содержание ферритной смеси 10%; III – содержание ферритной смеси 15%

В практике агломерационного производства в состав шихты входят различные по богатству железосодержащие и известьсодержащие добавки. Наличие в бедных рудах свободного кварца вызывает определенные изменения в формировании первичного расплава и его свойствах, что отражается на результатах агломерации. Для установления возможности использования железных руд и известняка в качестве ингредиента ферритной смеси были проведены исследования агломерации с этими смесями.

Ферритная смесь бедной гематитовой руды (15,35 %  $\text{SiO}_2$ ) с известняком в стехиометрическом соотношении на однокальциевый феррит плохо смачивает компоненты агломерационной шихты. Контактный угол в

зависимости от температуры расплава изменяется следующим образом:

°C	1310	1360	1410	1450
$\alpha$	94	82	63	48

Время существования капли расплава на поверхности концентрата составляет около 7 минут. В то время, как для других смесей оно находится в интервале 2,0-2,5 мин. Наличие повышенного содержания кварца в бедной руде и его хороший контакт с первичным расплавом в самой ферритной смеси не позволяет получить железокальциевый оксидный расплав с необходимыми свойствами.

Ферритную смесь готовили из бедной гематитовой руды и известняка, входящих в состав шихты. Изменяли содержание известняка в ферритной смеси и расход топлива на спекание. Количество известняка в ферритной смеси увеличивали с целью получения большей поверхности контакта CaO с оксидом железа, учитывая, что часть её идёт на образование силикатов кальция в условиях повышенного содержания кварца. Расход топлива увеличивали с целью повышения температурного уровня процесса, исходя из закономерностей растекания расплава, полученного при расплавлении этой смеси.

При добавке ферритной смеси, составленной из бедной гематитовой руды и известняка, показатели процесса агломерации ухудшаются. Последнее связано с плохой смачиваемостью компонентов шихты образующимся расплавом и интенсивным процессом образования силикатов кальция, вследствие чего образуются расплавы с высокой температурой плавления и в меньшем количестве, что требует повышения температурного уровня процесса. Даже при увеличении содержания топлива в шихте с 4,6 до 5,75 % производительность и прочность были ниже, чем при агломерации обычной шихты. Проведенный эксперимент показал, что использование в качестве компонента ферритной смеси гематитсодержащего материала с высоким содержанием диоксида кремния нецелесообразно, так как ухудшает качество агломерата и снижает производительность аглоустановки.

Ферритная смесь из богатой руды (6 % SiO<sub>2</sub>) с известняком хорошо смачивает концентрат. Контактный угол 20 ° достигается уже при температуре 1260 °C, а время существования капли на брикете из концентрата составляет около 2 мин. Добавка ферритной смеси, состоящей из богатой гематитовой

руды с известняком улучшает процесс агломерации. Наблюдается рост производительности за счёт повышения скорости спекания и улучшение качества агломерата. Лучшие результаты получаются при 15 % смеси в шихте.

Возврат агломерата и окатышей, образующийся в технологическом процессе, а также поступающий из доменных цехов после грохочения агломерата и окатышей под бункерами, представляет собой в той или иной степени термически обработанный продукт. В возврате оксиды пустой породы в основном присутствуют в связанном виде, что делает этот материал пригодным в качестве железосодержащей части ферритной смеси.

Практика работы аглофабрики металлургического комбината «Криворожсталь» показывает, что использование отсевов в агломерационной шихте (сверх возврата, образующегося в технологическом процессе) снижает технико-экономические показатели. Каждый процент отсева окатышей и агломерата, введенный в агломерационную шихту, снижает производительность агломашины на 0,8-0,9 % и повышает содержание мелочи в агломерате. С целью рационального использования этих железосодержащих материалов предлагается вводить их в шихту в составе ферритной смеси.

Экспериментально было показано, что после совместного измельчения возврата с известняком температура плавления такой смеси снижается и улучшается растекаемость этого расплава по поверхности железорудного концентрата. Содержание возврата и известняка в смеси, определенное по условиям лучшего растекания, составило соответственно 67 и 33 %. Стехиометрические расчёты показывают, что этот состав близок к однокальциевому ферриту. А с учётом кремнезёма отвечает составу силикоферрита кальция.

Результаты агломерации показывают, что если ферритная смесь составляется на основе возврата, взятого сверх тех количеств, которые образуются в процессе, то это приводит к увеличению производительности аглоустановки и улучшению качества агломерата. Такая технология имеет важное значение для аглофабрик, получающих отсева агломерата и окатышей из доменного цеха, так как их использование в шихте для производства агломерата без предварительной подготовки приводит к ухудшению технико-экономических показателей работы агломашин.

Анализ микроструктур агломератов, полученных с ферритной смесью показывает, что ферриты кальция как связка образуются в основном в верхней

и средней частях пирога, где развиваются температуры 1230-1260 °С и процесс спекания идёт с большей скоростью. Наряду с ними в связке присутствуют оливины, силикаты кальция и гематит, что является следствием протекания обменной реакции между ферритным расплавом и кварцем. Эти структуры встречаются чаще в агломератах, полученных из шихт с ферритной смесью.

Наряду с основностью ход реакций минералообразования в реакционной части спекаемой шихты окатышей и агломератов зависит от наличия так называемых примесных компонентов, из которых важнейшими являются глинозем и оксид магния.

В готовом окучкованном железорудном сырье (агломерат, окатыши) полученных из руд различного происхождения и состава при температурах спекания выше 1250 °С формируются только многокомпонентные ферриты. Так в процессах ферритообразования наряду с оксидами кальция и трехвалентным железом играют важную роль оксиды алюминия и кремния. Примеси глинозема являются неотъемлемой составной частью аглошихты и окатышей. Глинозем железосодержащих компонентов и бентонита, попадая в мелкую реакционноспособную часть шихты, участвует в реакциях образования ферритов и силикатов. Для характеристики возможности образования в той или иной шихте ферритов и силикатов можно использовать глиноземный модуль  $Al_2O_3/SiO_2$  ( $M_{Al}$ ). С учетом значений глиноземного модуля железорудные концентраты могут быть объединены в три основные группы: 1) низкоглиноземистые ( $M_{Al} < 0,1$ ) – Криворожский бассейн, курская магнитная аномалия (КМА), Костамукша (северо-запад России); 2) среднее значение  $M_{Al}$  0,2-0,7 – Сибирь, Казахстан, Урал; 3) высокоглиноземистые  $M_{Al} > 0,8$  – Керченский полуостров.

Из концентратов первой группы продуктами твердофазовых реакций будут силикоферриты кальция, а из второй и третьей групп – алюмосиликоферриты кальция. Переход к жидкофазному спеканию, например, в окатышах из концентратов первой группы приведет к формированию непрочных связок волластонитового состава, а из концентратов второй и третьей групп – к формированию прочных стекловидных связок.

Такое же влияние глинозема и в агломерационной шихте. Только при основности равной 1,6 и значениях  $M_{Al} = 0,2-0,5$  обеспечивается возможность образования прочных связок, состоящих из алюмосиликоферрита и стекла.

Оксид магния, так же как и глинозем, является неотъемлемой составной частью шихты офлюсованного железорудного сырья. В соответствии с требованиями доменной плавки  $MgO$  вводят в состав шихты окатышей и агломератов в количестве 1-3 % мас. Магнийсодержащими компонентами в рудной части шихты являются в основном минералы пустой породы, а в составе флюсов - доломит. В последнее время в качестве магнийсодержащих добавок используют природные оливины, являющиеся магнезиально-железистыми силикатами.

Роль магния в процессе фазообразования принципиально отличается от роли глинозема. При окислительном обжиге магний становится структурообразующим элементом шпинели - магнезиоферрита - в отличие от алюминия, участвующего в образовании кальциевых алюмосиликоферритов, содержащих небольшие примеси  $MgO$ . По существу, магний расходуется в основном на формирование рудных зерен, а алюминий - на формирование железосодержащих связок, цементирующих рудные зерна.

С учетом участия  $MgO$  в образовании силикатов в качестве характеристики шихты можно использовать магнезиальный модуль  $MgO/SiO_2$  ( $M_{Mg}$ ).

## **7.8 Ферритообразование в процессе агломерации**

В процессе спекания офлюсованного железорудного сырья исходные компоненты его шихты претерпевают серию фазовых превращений и вступают в реакции, в результате которых формируется микроструктура готовых окатышей и агломератов, состоящая из рудных зерен и цементирующей их ферритно-силикатной связки. Оценить вклад каждой из этих реакции в процесс упрочнения сырья можно только при условии последовательного их рассмотрения в ходе спекания, систематизации и обобщения данных о продуктах этих реакций с учетом роли каждого компонента.

В составе руд и концентратов (основных исходных компонентов окискованного железорудного сырья), помимо рудных минералов являющихся носителями железа, содержатся нерудные минералы пустой породы (в большинстве своем силикаты), которые наряду с флюсующими добавками участвуют в формировании связок, определяющих упрочнение сырья на разных



стадиях обжига. В зависимости от происхождения исходных руд и получаемых из них концентратов набор минералов пустой породы изменяется.

Химические элементы, входящие в состав нерудных минералов пустой породы становятся активными участниками твердофазных реакций в основном тогда, когда в процессе спекания разрушается кристаллическая решетка этих минералов.

В рудах и концентратах месторождений типа железистых кварцитов основным минералом пустой породы является кварц. В составе пустой породы Криворожского месторождения - (СевГОК и ЦГОК) кварц преобладает при практически полном отсутствии других нерудных минералов. В концентратах других месторождений (КМА, Лебединское и Михайловское) наряду с кварцем пустая порода содержит ряд других минералов (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Температуры разложения и плавления минералов пустой породы руд и концентратов типа железистых кварцитов (по Ф.М. Журавлеву)

Силикат	Температура разрушения кристаллической структуры исходной фазы, °С	Продукты разложения и температура их образования	Температура плавления, °С	Примечания
Эгирин	980	-	980	
Родусит	985	Гематит, эгирин	1000	Конституционная вода удаляется одновременно с разрушением структуры
Зеленая слюда	930	Магнетит	1050	
Биотит	1100-1180	Магнетит* (1180-1250) Магнетит (1300)	1250	
Куммингтонит	900-1000	Гематит (до 1250) Магнетит* (1250-1350)	1350	Большая часть конституционной воды удаляется при 567 °С
Хлорит	750-850	Кристобалит (1050)		

\*Магнетит с заниженным периодом решетки, который характеризуется содержанием MgO (1-5 %) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-6 %).

Эти сопутствующие кварцу минералы, характеризующиеся различной температурой разложения и плавления (см. табл. 7.2) объединены в три основные группы: I – легкоплавкие (с температурой плавления 980-1100 °С, - эгирин, родусит, зеленая слюда); II – со средней температурой плавления (близкой к 1250 °С - слюды типа биотита с различным содержанием оксида магния); III – тугоплавкие (с температурой плавления 1350 °С и более, - хлорит, куммингтонит). Большинство этих минералов содержит конституционную воду, удаление которой при нагреве сопровождается разрушением их кристаллической решетки с образованием аморфных веществ и небольшого количества новых кристаллических фаз. Отдельные минералы (эгирин) непосредственно переходят в расплав при температуре 980 °С, другие - вначале разлагаются, а затем происходит плавление новообразований при более высокой температуре. Так, плавление зеленой слюды, разлагающейся при 930°С, происходит при 1050 °С, а хлорит, разлагающийся при 750-860 °С с образованием магнетита и крестобалита, плавится при 1350 °С (см. табл. 7.2).

Каждый из минералов, включаясь в реакции минералообразования, приносит в них ряд химических элементов (табл. 7.3). Носителями оксидов щелочных металлов являются легкоплавкие силикаты: натрия — эгирин и родусит, калия — зеленая слюда. Кроме того, в составе родусита и зеленой слюды присутствует MgO. Наиболее глиноземсодержащим является биотит, в меньшей степени хлорит. Тот и другой минерал содержат оксид магния, а куммингтонит является магнезиально-железистым силикатом и в большинстве случаев не содержит примесей других компонентов.

Таблица 7.3

Химический состав (% мас.) мономинеральных фракций силикатов в рудах и концентратах типа железистых кварцитов (по Ф.М. Журавлеву)

Силикат	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Эгирин	24,09	-	34,42	52,27	-	-	-	-	13,31	-	-	-
Родусит	17,70	5,91	18,78	56,0	-	11,74	-	-	6,52	-	-	1,05
Зеленая слюда	19,14	4,90	21,90	52,50	0,70	5,25	-	-	0,26	10,15	0,04	4,30
Биотит	15,30	18,05	1,75	36,10	18,84	9,35	-	0,18	-	0,91	0,88	4,03
Куммингтонит	30,19	38,80	-	51,56	-	6,87	0,25	0,07	-	-	-	2,45
Хлорит	22,51	24,44	5,00	43,77	12,50	5,35	-	-	-	-	-	8,94

Преобразование исходных минералов в минералы связок, образующихся на низкотемпературной (до 1200 °С) стадии спекания окатышей, можно проследить, сопоставляя их химический состав (см. табл. 7.3, 7.4). Данные о химическом составе минералов связок полностью офлюсованных ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0-1,2$ ) окатышей из концентрата Михайловского ГОКа, полученные по результатам рентгеноспектрального микрозондирования этих фаз свидетельствуют о том, что на низкотемпературной стадии спекания, когда образование новых фаз происходит в локальных микрообъемах, минералы, формирующиеся в связках, наследуют состав первичных нерудных минералов в пустой породе. Так, наличие калия в составе первичного расплава (ПР) свидетельствует о том, что источником образования такого расплава была зеленая слюда.

Таблица 7.4

Химический состав (% мас.) ферритных и силикатных фаз окатышей из концентрата Михайловского ГОКа прошедших низкотемпературную стадию обжига (по Т.Я. Малышевой, Ф.М. Журавлеву)

Основность окатышей	1150 °С						1200 °С					
	фаза	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	фаза	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
1,0	CF <sub>2</sub>	58,7±1,4	-	14,5±0,7	0,4±0,3	-	CF <sub>2</sub>	55,9±2,8	6,0±4,0	14,0±0,7	0,6±0,4	-
	ПР	15,4±1,4	65,0±4,0	1,0±0,3	4,7±1,7	9,8±1,0	ПР	11,2±0,4	69,0±3,0	1,2±0,3	4,7±1,7	9,8±1,0
	-	-	-	-	-	-	CS	1,1±0,4	50,0±1,8	48,1±1,7	-	-
1,2	CF <sub>2</sub>	58,7±1,4	-	14,5±0,7	0,4±0,3	-	CF <sub>2</sub>	55,9±2,8	6,0±4,0	14,0±0,7	0,6±0,4	-
	ПР	15,4±1,4	65,0±3,0	1,0±0,3	4,7±1,7	9,8±1,0	ПР	11,2±0,4	69,0±3,0	1,2±0,3	4,7±1,7	9,8±1,0
	-	-	-	-	-	-	CS	1,1±0,4	50,0±1,8	48,1±1,7	-	-

\* CF<sub>2</sub> – полукальциевый феррит; ПР – первичный щелочной расплав; CS – волластонит.

В результате к моменту разложения известняка, завершающегося при 1000 °С, основным кремнийсодержащим минералом, способным включиться в реакции феррито- и силикатообразования, является кварц. Широкое распространение кварца в шихте и наличие плотных контактов с оксидами железа и кальция способствует образованию силикатных и ферритных связок с его участием в процессе твердофазных реакций. В микрообъемах с основностью, близкой к 1,0, формируется связка волластонитового состава, а с основностью, близкой к 2,0 - связка из кремнийсодержащего феррита (см. табл. 7.4). В этом феррите содержание кремнезема составляет 6 % мас., а количество оксида кальция (14,5 % мас.). Это близко к характерному для полукальциевого феррита (14,9 % мас.).

Образование FeO-содержащих ферритов (или так называемых – тройных) является наиболее вероятным в условиях аглопроцесса, в системе  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ . Тройные ферриты являются соединениями широкой области твердых растворов, прилегающей к полукальциевому ферриту -  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Изменение их состава определяется различным содержанием FeO, как продукта восстановления гематита при высокотемпературном спекании.

## **7.9 Минералогический состав и конечная структура агломерата**

### **7.9.1 Неофлюсованный агломерат**

Формированию конечной структуры агломерата предшествуют многие весьма важные процессы, разобранные в предшествующих главах. Конечным результатом этих процессов является образование расплава. Если процесс ведется с достаточным расходом топлива, то расплавляется значительная часть всей шихты. Минералогический состав и структура агломерата определяются составом расплава и скоростью его охлаждения. В свою очередь минералогический состав и структура агломерата во многом определяют его металлургические свойства.

Изучение законов кристаллизации расплавов ведется путем исследования минералогического состава агломератов и их структуры. Существует несколько способов определения минералогического состава агломерата, эффективность которых неодинакова.

Уже простой химический анализ средней пробы агломерата позволяет с помощью ряда условных допущений составить приблизительное представление о его минералогическом составе. Обычно не более 80% всего кварца шихты усваивается расплавом и входит затем в состав фаялита. Используя этот факт, обеспечивают 80% всего кремнезема агломерата закисью железа по стехиометрическому соотношению между этими окислами в формуле фаялита. Оставшееся количество закиси железа расходуют на магнетит. При этом может оказаться недостаточно оксида железа и тогда говорят о присутствии свободного вюстита в агломерате. Наоборот, если закиси железа мало, может быть вычислено содержание свободного гематита в агломерате. Приведенная методика оказывается чрезвычайно несовершенной, так как основные допущения, на которых она построена, ошибочны. Так, при малом расходе топлива на процесс в агломерате всегда есть небольшие количества

металлического железа и вюстита. Наоборот, даже при очень высоком расходе топлива в агломерате всегда присутствует некоторое количество гематита. Количество этих фаз не может быть подсчитано точно по разбираемой методике.

Наиболее полные данные о минералогическом составе и структуре агломерата могут быть получены при изучении его шлифов под микроскопом. Остановимся кратко, на существе методики минераграфии (работа со шлифами в отраженном свете) и кристаллооптики (общая теория прохождения света, через кристаллы и методы изучения прозрачных шлифов в проходящем свете).

Исследованию предшествует отбор проб от пирога агломерата. Специальное исследование позволило установить, что для получения достоверных данных о минералогическом составе агломерата суммарный вес проб должен составлять не менее 7—8% от веса всего пирога агломерата.

Образцы провариваются в течение 20 мин. (учитывается только чистое время кипения раствора с образцом) в насыщенном растворе канифоли в ацетоне (ксилоле, бензоле, бензине высших марок). Затем быстро охлаждают образцы на воздухе. Полученная заготовка обладает значительной прочностью и допускает шлифовку. Эта операция ведется на чугунном вращающемся круге (500 об/мин) с помощью порошка электрокорунда. Используя все более тонкий порошок, электрокорунда, добиваются значительной чистоты рабочей поверхности шлифа. Затем ведут полировку шлифа с помощью водной взвеси окиси хрома на вращающемся круге, покрытом бильярдным сукном или фетром (1500—2000 об/мин). Готовность, шлифа проверяют под микроскопом при наивысших увеличениях. В результате получают – аншлиф.

Более сложной оказывается технология изготовления прозрачных шлифов. На первой стадии образец превращают на шлифовальном круге в плоскую заготовку толщиной 0,5—1 мм. Заготовку наклеивают на предметное стекло канадским бальзамом и ведут дальнейшую шлифовку, придерживая препарат рукой за предметное стекло. После того как толщина шлифа уменьшится до 0,2—0,3 мм, переходят к ручной шлифовке самым тонким порошком электрокорунда на зеркальном толстом стекле. Конечная толщина шлифа составляет обычно 0,03—0,07 мм. При известном навыке удастся за 1,5—2 часа изготовить один прозрачный шлиф. Изготовление аншлифов не требует столь значительной затраты времени.

Аншлиф может быть изготовлен и из порошка агломерата или из агломерационной шихты. Для этого предварительно смешивают порошок с твердым шеллаком и сплавляют в монолит в небольшом тигле. Полученную заготовку шлифуют и полируют обычным способом.

При изучении аншлифов ведут диагностику фаз в агломерате по форме кристаллов, их цвету, характеру поверхности, отражательной способности, магнитности, твердости и отношению к травителям. В прозрачных шлифах изучают форму кристаллов, спайность, плеохроизм, двупреломление, углы погасания и знак главной зоны минерала.

Полученные таким образом данные дополняют результатами исследования порошка агломерата ( $\sim 0,074$  мм) иммерсионным методом. Этот метод дает возможность определить и абсолютную величину показателей преломления кристалла (порошок агломерата последовательно погружают в жидкости с известным показателем преломления, добиваясь равенства показателей преломления кристалла и жидкости, другими словами, невидимости кристалла в жидкости).

Исследование ведется в отраженном свете на рудном микроскопе (МИН-9) и в проходящем свете на универсальном поляризационном микроскопе.

Исследование завершается описанием структуры образцов и подсчетом их минералогического состава в большинстве случаев по планиметрическому способу.

Характеристика важнейших минералов, входящих в состав неофлюсованного агломерата.

**Гематит:**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тригональный, плохо полируется (часто ямчатая структура поверхности), травление только  $\text{HF}$ , высокая твердость (стальная игла не оставляет следа по Моосу 5,5-6,5 ед.), немагнитен, непрозрачен (в очень тонких шлифах и при применении вольтовой дуги в качестве источника света, гематит просвечивает по краям зерен кроваво-красным цветом, красно-бурые внутренние рефлексy, слабо анизотропен, отражательная способность 25%, в аншлифах серовато-белого цвета с голубым оттенком, уд. вес 5,0—5,2.

**Магнетит:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , кубический, пары  $\text{HCl}$  дают потускнение поверхности зерна, изотропен, магнитен, непрозрачен, отражательная способность 20%. В аншлифах серого цвета (в присутствии гематита на рассматриваемом участке шлифа магнетит окрашивается в розовато-кремовый цвет), высокая твердость, уд. вес 5,17—5,18.

**Фаялит:**  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ , немагнитен, прозрачен,  $N_p = 1,835$ ,  $N_m = 1,877$ ,  $N_g = 1,886$ . оптически отрицателен, характерны удлинённые пластинчатые и табличатые формы зерен, в скрещенных николях прямое угасание в отношении главной спайности и удлинения, в проходящем свете зеленоватый желто-бурый цвет, в отраженном свете темно-серый; отражательная способность 8%; уд. вес. 4,4, твердость 6,5 ед. по шкале Мооса.

**Металлическое железо:** Fe, в отраженном свете ярко-белое, отражательная способность 64%, травление  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ .

**Вюстит:**  $\text{FeO}$ , кубический, непрозрачный, немагнитный высокая твердость, хорошая полируемость, отражательная способность 20%, травление насыщенным раствором  $\text{SnCl}_2$  в спирте, характерны игольчатые или округлые формы зерен.

**Кварц:**  $\text{SiO}_2$ , тригональный, прозрачный, в прозрачных шлифах бесцветен, в скрещенных николях интерференционная окраска не поднимается выше желтой первого порядка,  $N_o - N_e = 0,009$ ; в отраженном свете темный (отражательная способность 4—4,5%), твердость 7 ед., уд. вес 2,56.

В неофлюсованных агломератах показатель преломления стекл составляет обычно 1,57—1,65. Не было замечено какой-либо связи между условиями приготовления агломерата и оптическими свойствами стекол в его структуре. В каждом агломерате состав стекол меняется в широких пределах.

В агломератах было установлено также присутствие металлического железа. Отдельные капли его располагаются обычно в непосредственном контакте с вюститом и магнетитом. В одном случае металлическое железо контактировало с остатками не сгоревшей частицы кокса, что, несомненно, не является случайностью. Именно вблизи горячей частицы горючего создают наиболее благоприятные условия для восстановления вюстита до металлического железа. Возможно, что образование крупных включений металлического железа в агломерате явилось следствием восстановления железа непосредственно из золы топлива. Хотя содержание оксидов железа в золе коксика ничтожно, все же, как показывают расчеты, металла оказывается достаточно для образования включений диаметром 30—50 мкм.

В каплях металлического железа были обнаруживаются карбиды железа (специфический травитель в данном случае — щелочной раствор пикрата натрия).

Количество металлического железа в агломерате обычно не превышает долей процента, но при повышенном расходе топлива на процесс оно может значительно возрасти.

С точки зрения теории, присутствие вюстита в агломерате, в особенности при повышенных расходах топлива на процесс, не вызывает сомнений. При медленном охлаждении при  $570^{\circ}\text{C}$  вюстит распадается на магнетит и металлическое железо. Обе последние фазы встречаются в агломерате довольно часто. Можно предположить, что часть вюстита действительно распадается, при охлаждении агломерата, но отделить продукты распада от остальной массы агломерата не представляется возможным. По-видимому, значительная скорость охлаждения расплава и твердого агломерата предотвращает распад главной массы зерен вюстита.

Весовое количество фаз в структуре годного агломерата из криворожских руд в зависимости от расхода углерода на процесс представлено на рис. 7.15. Из этих данных видно, что существует вполне определенный для каждого практического случая минимальный расход углерода на процесс, обеспечивающий получение агломерата нормального минералогического состава. Меньший расход топлива не обеспечивает достаточную степень восстановления и диссоциации гематита, что резко сокращает количество расплава в зоне горения. Небольшое количество фаялита и CaFe-оливина, которое образуется в твердой фазе при любом, даже очень малом, расходе углерода на процесс, попадает в конечную структуру агломерата, не проходя через жидкое состояние.

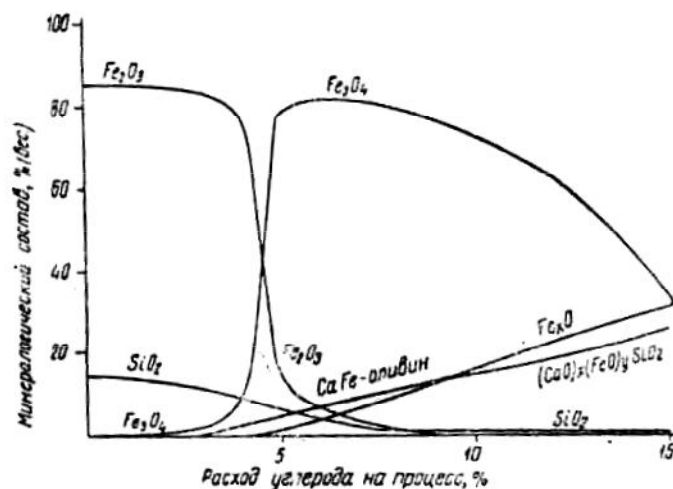


Рис. 7.15 - Минералогический состав годного неофлюсованного агломерата из криворожской руды (по данным Е. Вегмана, 1955 г.)



Зерна фаялита располагаются в этом случае непосредственно на контактах магнетит-кварц, т. е. в тех местах, где шла реакция в твердой фазе. В таком виде фаялит не может играть роль связки. Поэтому прочность агломератов ниже указанного минимального предела расхода топлива на процесс оказывается ничтожной. В рассматриваемых условиях для неофлюсованного агломерата этот предел составляет 3,5—4,0% С.

Агломерат, приготовленный с нормальным расходом топлива состоит главным образом из магнетита и фаялита. В его структуре содержится также немного вюститита, остаточного первичного гематита и кварца шихты.

При повышенном (>7%) расходе углерода на процесс количество вюститита и фаялита в агломерате значительно возрастает, а количество магнетита соответственно снижается. В агломерате появляется заметное количество металлического железа.

### **7.9.2 Офлюсованный агломерат**

При спекании офлюсованной шихты с кислой пустой породой в верхней части зоны подогрева шихты и зоне горения топлива интенсивно идут процессы взаимодействия между твердыми фазами. Как уже отмечалось выше, значительное развитие получает процесс образования ферритов кальция. Кроме того, образуются фаялит и силикаты кальция. Конечная структура агломерата, напротив, часто совсем не содержит ферритов кальция, так как они полностью распадаются еще до перехода всей массы шихты в жидкое состояние (инконгруэнтное плавление). Структура готового агломерата и в этом случае определяется только составом расплава. Другими словами, известь, усвоенная еще в твердой фазе в ферриты кальция, при кристаллизации расплава может в ряде случаев входить в состав других фаз.

Минералогический состав офлюсованных агломератов был впервые исследован В. Люйксом и Г. Кребером, обнаружившими в его структуре ферриты и силикаты кальция. В дальнейшем эти данные были подтверждены многочисленными исследованиями, охватывающими агломераты из гематитовых руд многих месторождений. Подробное изучение микроструктур офлюсованных агломератов из криворожских железных руд позволило установить следующие минералогические составляющие: гематит, магнетит,

вюстит, металлическое железо, известково-железистые оливины, силикаты и ферриты кальция, геденбергит, кварц и известь, портландит, стекла.

Гематит, кварц и известь переходят в конечную структуру агломерата из шихты при недостаточном расходе топлива, чрезмерной неоднородности в распределении топлива в массе шихты или вследствие грубого измельчения составляющих шихты. Вторичный гематит — продукт окисления магнетита при охлаждении агломерата — присутствует в офлюсованных агломератах в гораздо меньших количествах, чем в неофлюсованных агломератах. Весовое количество вторичного гематита не превышает сотых долей процента. Количество первичного кварца шихты в офлюсованном агломерате невелико. Степень усвоения кварца шихты в структуру офлюсованного агломерата часто достигает 100%. Известь обычно усваивается в агломерат полностью. Свободная известь может входить в состав агломерата лишь при грубом измельчении известняка или подачи извести в шихту в крупных кусках. Магнетит и вюстит составляют главную массу офлюсованного агломерата.

Характеристика важнейших минералов, входящих в состав офлюсованного агломерата.

**Известь:**  $\text{CaO}$ , кубическая, бесцветные бесформенные или округлые зерна, грубый рельеф, спайность по кубу,  $N = 1,837$ , сильно травится смесью воды и этилового спирта (1:1) в течение 1—3 мин. Портландит:  $\text{Ca(OH)}_2$ , гексагональный, таблички, ярко поляризует,  $N_o = 1,574$ ,  $N_e = 1,545$ . В дальнейшем под основностью агломерата везде подразумевается отношение  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  в нем.

**$\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ :** волластонит (устойчив  $< 1160^\circ\text{C}$ ), моноклинный, в проходящем свете желто-зеленый, бруски и волокна, косое погасание в отношении удлинения,  $N_g = 1,631$ ,  $N_m = 1,629$ ,  $N_p = 1,615$ , в отраженном свете темный, уд. вес 2,915.

**$\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ :** псевдоволластонит (устойчив  $> 1160^\circ\text{C}$ ), псевдогексагональный, почти прямое погасание в отношении удлинений ( $3^\circ$ ), характерны удлиненные пластинки,  $N_g = 1,654$ ,  $N_p = 1,610$ , в отраженном свете темный, травление 5% раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 сек.), уд. вес 2,912.

**$\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ :** устойчив  $> 1420^\circ\text{C}$ , псевдогексагональный, призмы и округлые зерна, неопределенное угасание,  $N_g = 1,737$ ,  $N_m = 1,720$ ,  $N_p = 1,715$ , в отраженном свете темный, уд. вес 3,27.

**$\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>:** устойчив 676—1420°C, ромбический, зерна и призмы, неопределенное угасание, в проходящем свете желто-зеленый,  $N_g = 1,735$ ;  $N_p = 1,717$ , в отраженном свете темный, травление 5% раствором NH<sub>4</sub>Cl (10 сек.), пары HF окрашивают в голубой цвет, травятся также водой, в связи с чем рекомендуется готовить электрокорундовую пасту для шлифовки образцов офлюсованного агломерата на керосине или безводном глицерине (в этих же жидкостях промывают шлифы), уд. вес 3,28.

**$\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>:** устойчив < 675 °C, ромбический, призмы, прямое погасание в отношении удлинения; совершенная спайность, в проходящем свете желто-зеленый,  $N_g = 1,654$ ,  $N_m = 1,645$ ,  $N_p = 1,642$ , в отраженном свете темный, травление 5%-ным раствором NH<sub>4</sub>Cl (10 сек.), пары HF окрашивают в голубой цвет травится водой (20 сек.), уд. вес 2,97.

**3CaO·SiO<sub>2</sub>:** гексагональный, шестиугольные пластинки, таблицы и призмы, бесцветный в проходящем свете, без спайности,  $N_g = 1,723$ ,  $N_p = 1,717$ , в отраженном свете темный, травление водой (20 сек.), раствором этилового эфира в спирте (2 часа), уд. вес = 3,224.

**CaO·FeO·2SiO<sub>2</sub>:** геденбергит моноклинный, в проходящем свете зеленоватый, совершенная спайность, угол угасания в отношении спайности 46°,  $N_g = 1,757$   $N_p = 1,732$  в отраженном свете темный, уд. вес 3,5—3,57.

**Ферриты кальция:** существует три феррита кальция — CaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, плавящиеся инконгруэнтно.

**CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** красного цвета в проходящем свете, без спайности, сингония неизвестна,  $N_g = 2,465$ ,  $N_p = 2,345$ . В отраженном свете серый с синеватым оттенком, отражательная способность 17—18%, уд. вес, вероятно, близок к 4,8.

**2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** желтовато-бурый в проходящем свете, без спайности; моноклинный  $N_g = 2,29$ ;  $N_p = 2,20$ . В отраженном свете ферриты лишь немногим темнее магнетита и вюстита. Травление ферритов кальция раствором HF в воде (1 : 10) в течение 1 мин.

Быстрое охлаждение агломерата препятствует полному переходу высокотемпературных модификаций силикатов кальция в низкотемпературные. В связи с этим агломерат содержит обычно небольшие количества  $\alpha$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> и  $\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>, а также псевдоволластонит. Агломераты с основностью до 1 - 1,2 содержат двукальциевый силикат и метасиликат кальция. В агломератах с основностью 1,2—2,5 и выше присутствуют: двукальциевый силикат и ферриты кальция. При более высоких основностях двукальциевый силикат

начинает вытесняться из структуры агломерата трехкальциевым силикатом, что повышает его прочность.

Минералогический состав офлюсованных агломератов приведен в таблице 7.5. Приведенные данные показывают прежде всего, что характер изменения содержания гематита, магнетита и вюстита при изменении расхода топлива на процесс совершенно аналогичен в офлюсованном и неофлюсованном агломератах. Некоторое отличие заключается лишь в уменьшении абсолютного содержания оксидов железа в офлюсованном агломерате в силу обеднения его железом при добавке флюса.

При равном расходе топлива офлюсованный агломерат содержит меньше закиси железа, что обнаруживается уже простым химическим анализом. Этот факт может быть объяснен, если учесть, что часть гематита еще в твердой фазе реагировала с  $\text{CaO}$  с образованием ферритов кальция и, таким образом, не подверглась восстановлению или термической диссоциации вплоть до инконгруэнтного плавления ферритов. Это обстоятельство сказывается на количестве закиси железа в офлюсованном агломерате. Некоторое влияние оказывает и понижение температуры в зоне горения при переходе к спеканию офлюсованных шихт.

По мере увеличения основности агломерата существенно меняется и состав известково-железистого оливина, который насыщается известью до возможного предела. В офлюсованных агломератах присутствуют обычно  $\text{CaFe}$ -оливины  $(\text{CaO})_x \cdot (\text{FeO})_{2-x} \cdot \text{SiO}_2$ , в которых коэффициент  $x$  не превышает 1,1, что вполне точно соответствует данным диаграммы состояния системы  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Помимо перечисленных фаз, офлюсованные агломераты содержат также силикаты и ферриты кальция.

В соответствии с основностью агломерата меняется и вид его микроструктуры.

Первую группу составляют агломераты с основностью до 0,5-0,6. Их структура (кроме присутствия  $\text{CaFe}$ -оливина вместо чистого фаялита) отличается от структуры неофлюсованного агломерата только видом эвтектик: в офлюсованных агломератах наблюдаются исключительно линейчатые эвтектики  $\text{CaFe}$ -оливин -  $\text{FeO}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ .

Первые порции  $\text{CaO}$ , добавляемые в шихту, образуют при кристаллизации расплава  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Оставшаяся часть кремнекислоты, не обеспеченная известью, входит в состав фаялита. Двухкальциевый силикат и

фаялит вместе образуют псевдобинарную систему и дают при кристаллизации твердые растворы (CaFe-оливины).

Агломераты с основностью 0,5—1,0 составляют вторую группу, для которой характерно выделение силикатов кальция среди оливинов в качестве отдельной фазы. Вводимая в шихту известь образует в этом случае столь значительные количества силикатов кальция, что их полное растворение в фаялите делается невозможным. В связи с этим наряду с предельно насыщенным известью CaFe-оливином начинается кристаллизация почти чистого двукальциевого силиката в виде отдельной фазы.

Таблица 7.15

Минералогический состав офлюсованных криворожских агломератов  
(по Е. Вегману)

Номер агломерата	Расход углерода	Основность агломерата	Минералогический состав, % (вес.)						
			Металлическое железо	Магнетит и вьюстит	Гематит	Кварц	CaFe-оливины и стекло	Силикаты кальция	Ферриты кальция
1	3	0,11	-	21,10	62,50	15,00	1,40	-	-
2	4	0,11	-	45,80	35,80	11,10	7,30	-	-
3	5	0,11	-	68,50	12,10	4,90	14,50	-	-
4	8	0,12	-	77,00	0,21	7,19	15,60	-	-
5	10	0,1	1,30	75,21	0,70	0,70	22,09	-	-
6	4	0,56	-	63,37	22,83	2,35	11,09	0,36	-
7	5	0,83	-	71,24	10,30	3,08	13,70	1,68	Следы
8	11	0,58	-	79,39	-	0,11	20,50	-	-
9	14	0,66	-	67,64	1,32	1,34	29,20	0,50	-
10	4	1,03	-	40,31	41,00	5,58	9,70	3,41	Следы
11	5	1,26	-	53,33	11,00	10,50	14,80	5,37	»
12	9	0,39	-	75,98	2,74	3,24	17,30	0,74	-
13	17	1,29	0,10	67,73	4,10	1,21	21,02	5,84	Следы
14	4	1,56	-	48,14	27,23	6,05	4,75	11,22	2,61
15	8	1,36	-	62,51	1,10	0,22	7,50	23,60	3,75
16	10	1,44	1,03	53,15	3,75	3,82	9,15	21,80	7,30
17	15	1,32	1,93	63,49	0,11	0,75	10,20	23,40	Следы
18	3	1,29	-	27,15	47,00	12,00	7,20	6,30	-
19	4	1,64	-	47,20	24,53	5,90	5,00	9,48	7,80
20	8	2,13	-	44,23	0,12	-	3,14	29,83	11,08
21	15	2,01	1,00	52,22	-	-	1,38	34,60	10,80
22	7	2,29	-	55,43	-	-	Следы	30,06	14,61
23	15	2,67	2,11	44,22	-	-	»	40,00	15,70

После перехода через границу растворимости все большие количества силикатов кальция кристаллизуются в виде, самостоятельной фазы. С ростом основности количество силикатов кальция в офлюсованном агломерате возрастает, а количество СаFe-оливинов сокращается.

Высокоосновные агломераты, как правило, состоят только из магнетита, вюститита, ферритов и силикатов кальция.

Минералогический состав и структура высокоосновного агломерата (основность  $>3$ ) несколько отличается от состава и структуры агломерата с основностью 1,5—2,0. Кроме известковистого вюститита, магнетита и ферритов кальция, высокоосновный агломерат содержит трехкальциевый силикат (двукальциевый силикат играет здесь подчиненную роль). Замена двукальциевого силиката, подверженного аллотропическим превращениям, трехкальциевым силикатом благоприятно сказывается на прочности агломерата. Шлаковая связка состоит в этом случае только из двукальциевого феррита. Высокоосновный агломерат не содержит фаялита, известково-железистых оливинов, метасиликатов и других фаз, характерных для агломератов небольшой основности.

## **РАЗДЕЛ 8**

### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ**

В настоящее время окатыши являются одним из основных компонентов железорудной части доменной шихты. Их доля в шихте возросла в среднем до 30%, а в некоторых цехах достигает 80%. Окатыши не по всем показателям металлургических свойств удовлетворяют требованиям доменной плавки. Поэтому теоретические представления о механизме и кинетике формирования структуры и свойств железорудных окатышей позволяют существенно улучшить их качество.

#### **8.1 Особенности тепловых схем обжиговых машин для производства окатышей**

Основным агрегатом для обжига железорудных окатышей является обжиговая конвейерная машина. Технологический процесс осуществляется следующим образом. На подвижную колосниковую решетку (тележку) с целью предохранения ее колосников и бортов от воздействия высоких температур укладывается слой предварительно обожженных и охлажденных окатышей. На этот слой ("постель") специальным укладчиком подаются сырые окатыши, состоящие из тонкодисперсного железорудного материала, различных добавок связующих веществ, в качестве которых, как правило, используют бентонитовые глинистые соединения, и вода. Высота насыпного слоя сырых окатышей составляет 350 - 600 мм. Загруженные описанным выше способом тележки проходят под горном машины. Горн представляет собой печной агрегат проходного типа с подвижным подом, разделенный либо условно, либо специальными перегородками на различные технологические зоны.

Все технологические зоны связаны общей системой газоходов, оснащенной тягодутьевыми средствами - дымососами и вентиляторами. Система построена таким образом, что она обеспечивает многократное просасывание дымовых газов через слой либо сверху вниз, либо снизу вверх при минимально возможных перетоках газов вдоль слоя. Для обеспечения такого направления теплоносителя, под движущимися тележками выполнены специальные камеры, в которых создается либо избыточное давление (дутьевые

камеры), либо разрежение (вакуум-камеры). Примеры различных тепловых схем обжиговых машин, применяемых для обжига железорудных окатышей, с разделением на технологические зоны показаны на рис. 8.1. При движении материала, уложенного на тележки, вдоль горна он последовательно проходит несколько основных технологических зон: сушки, подогрева, обжига и охлаждения. Количество зон одного назначения может быть различным. В общем случае процесс сушки сырых окатышей проводят в двух зонах машины. В первой зоне слой продувается теплоносителем снизу вверх. Горячие газы, поданные через колосниковую решетку, вначале нагревают постель, а затем лежащие на ней сырые окатыши.

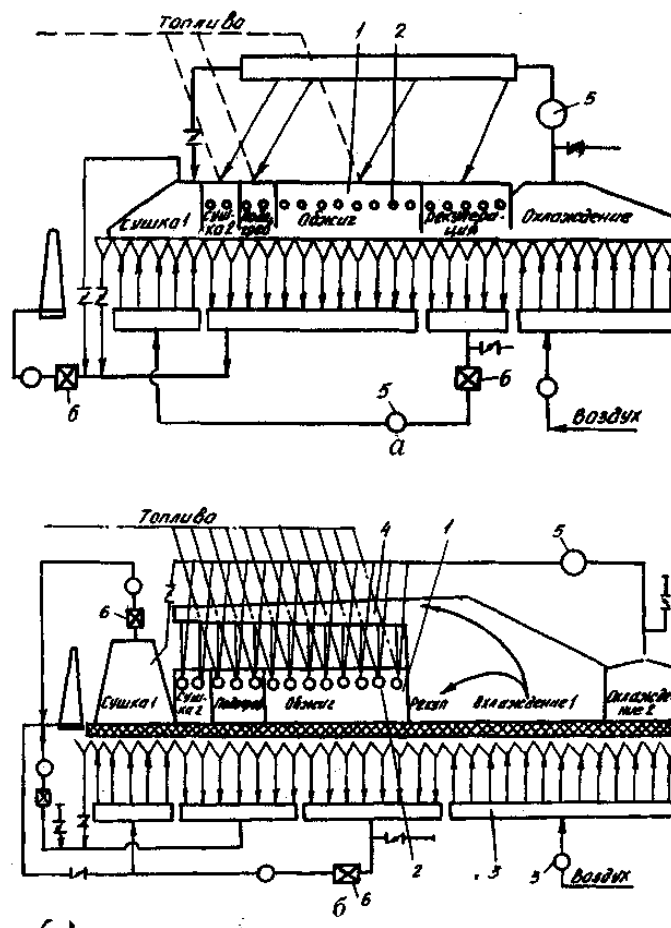


Рис. 8.1 - Тепловые схемы обжиговых машин для обжига железорудных окатышей:

- а – без переточного коллектора; б – с переточным коллектором; 1 – горн; 2 – горелки; 3 – слой окатышей; 4 – переточный коллектор; 5 – вентилятор (дымосос); 6 – газоочистка



Поскольку тепло- и влагонесущая способность потока газов невелика, они очень быстро охлаждаются и испаренная в нижней части слоя влага начинает конденсироваться выше, вызывая переувлажнение окатышей. Вследствие этого окатыши теряют механическую прочность, деформируются, из-за чего ухудшается газопроницаемость слоя и качество готовой продукции.

Во второй зоне сушки теплоноситель в слой поступает сверху, а рассмотренный процесс охлаждения газов и переноса влаги протекает также как и в зоне сушки 1 с той разницей, что в нижних горизонтах слоя материал подогрет. Это предотвращает вторичное выпадение влаги на окатышах и на решетке. Подсушка нижних слоев сырых окатышей в зоне сушки 1 позволяет избежать их разрушения от переувлажнения в зоне сушки 2.

Плотность теплового потока от газов к окатышам определяется температурой и скоростью теплоносителя. Чтобы интенсифицировать процесс производства окатышей, температуру и скорость газов, подаваемых в слой, нужно повышать. Однако с ростом интенсивности теплообмена при сушке окатышей при определенном значении плотности теплового потока наступает вскипание воды в порах окатыша, а это приводит к его взрывному разрушению. Как показал опыт, вскипание воды в порах окатышей происходит при температуре теплоносителя 250 - 300°C и его скорости 1,0 - 1,5 м/с. При этом поверхностная плотность теплового потока составляет более  $10^4$  Вт/м<sup>2</sup>.

В процессе сушки особых требований к составу теплоносителя, в частности по содержанию в нем кислорода, нет. Поэтому для этих целей используют сухой воздух, отбираемый из зоны охлаждения, или разбавленные воздухом продукты сгорания, полученные с помощью специальных горелочных устройств, работающих с большими коэффициентами расхода воздуха.

Для сушки окатышей могут быть использованы различные технологические приемы, например, предварительный нагрев окатышей перед подачей их в зону сушки на транспортных лентах и загрузочных устройствах, подогрев донной постели и т.д., однако все они не нашли практического применения.

После того, как исчезнет опасность переувлажнения процесс сушки окатышей может быть максимально интенсифицирован. С этой целью температуру теплоносителя перед подачей в слой можно увеличить до 700 - 750°C. Функцию третьей зоны сушки обычно выполняет переходная зона, находящаяся в составе зоны подогрева. Если за счет подбора режимов сушки удастся избежать переувлажнения окатышей и их перегрева, то перед обжигом удастся обеспечить

высокую порозность слоя и создаются условия для обеспечения равномерности прососа газов по ширине конвейерной тележки с большой скоростью и без локальных продувов.

Во второй части зоны подогрева температура теплоносителя плавно поднимается до 1000 - 1100°C. Здесь в верхних горизонтах слоя в основном завершается удаление гидратной влаги, происходит декарбонация известняка, доломита, используемых в качестве флюсующих добавок в шихту, и окисление магнетита. Интенсивность окисления магнетитного оксида железа зависит не только от температуры газов, но и от концентрации в них кислорода. При существующем способе производства окатышей в теплоносителе объемная доля кислорода составляет 10 - 15 %, что значительно выше равновесной его концентрации в реакции окисления магнетита.

Известны технологические схемы конвейерных машин для мало-окислительного или восстановительного обжига окатышей. В этом случае содержание кислорода в теплоносителе должно быть как можно ниже. В практике обычно удается получить продукты сгорания с содержанием кислорода по объему не более двух процентов. Таким образом, в зоне подогрева при окислительном обжиге теплоноситель должен иметь температуру 700 - 1100°C, а объемная доля кислорода может достигать 15 %. При малоокислительном обжиге окатышей доля кислорода в газах должна быть снижена до 1 - 2 %.

В зоне обжига конвейерной машины происходит спекание шихты, упрочнение окатышей. Чтобы ограничить количество расплава в окатышах, температура газов в горне обжиговой машины обычно не должна превышать 1300 - 1350°C. Требования по содержанию кислорода в зоне обжига такие же, как и в зоне подогрева.

После завершения процесса обжига окатыши попадают в зону охлаждения, где слой продувается в основном снизу вверх холодным воздухом или отработанными и охлажденными продуктами сгорания. Охлаждение окатышей осуществляется до температур, позволяющих их дальнейшее транспортирование ленточными транспортерами. В ряде случаев охлаждение окатышей на обжиговой машине выполняют не до конечных температур. Процесс охлаждения завершают в отдельном агрегате - чашевом охладителе.

Воздух продуваемый через слой в зоне охлаждения, нагревается до температур от 350 до 1000°C, в зависимости от технологической схемы, и

дутьевыми средствами или за счет разницы давления над слоем передается в зону обжига или сушки.

Для того, чтобы избежать резкого перепада температуры окатышей при переходе их из зоны обжига в зону охлаждения, между этими зонами выполняют переходную область - зону рекуперации. Температуру теплоносителя в этой зоне постепенно снижают за счет подмешивания к нему воздуха из зоны охлаждения.

По конструктивным признакам все обжиговые машины можно условно разделить на две группы, отличающиеся способом перетока теплоносителя из зоны охлаждения в другие технологические зоны - машины без переточного коллектора и машины с переточным коллектором (см. рис. 8.1). К первой группе относятся обжиговые машины первого поколения полезной площадью 108 и 124 м<sup>2</sup> (ОК-108 и ОК-124) и шириной обжиговой тележки (горна) 2 м. Удельный расход топлива (природного газа) на них достигает 37 - 46 м<sup>3</sup>/т окатышей. Ко второй группе относятся более совершенные и мощные обжиговые машины полезной площадью 306 и 520 м<sup>2</sup> ширина тележки 3 и 4 м (соответственно) и машины фирмы Лурги полезной площадью 278, 480 и 552 м<sup>2</sup>.

Наличие двухсекционной зоны охлаждения и переточного коллектора на этих машинах позволило получить в зоне охлаждения и передать в зоны обжига воздух с температурой до 800 - 1000°C, благодаря чему удалось уменьшить потери тепла и снизить удельный расход топлива до 15 - 17 м<sup>3</sup>/т. Внутри этих групп возможны некоторые отличия в тепловых схемах, обусловленные свойствами исходного сырья, требованиями технологии, наличием тяго-дутьевых средств с заданными характеристиками, требованиями к составу газовой среды и др. Например, теплоноситель в зону сушки 1 может подаваться из зоны охлаждения, а воздух для горения в зону обжига - из вакуум-камер зоны рекуперации. Возможно смешение высокотемпературных дымовых газов с воздухом и другие технические приемы.

## **8.2 Характеристика компонентов шихты для производства окатышей**

Шихта для производства окатышей на отечественных фабриках состоит из железорудного концентрата, бентонита или железорудного концентрата, флюса и бентонита. В первом случае производятся неофлюсованные окатыши, во втором - офлюсованные. В качестве железорудной части шихты используют магнетитовые

концентраты, полученные путем обогащения магнетитовых железистых кварцитов с помощью магнитной сепарации.

### 8.2.1 Железорудные концентраты

Промышленные месторождения Украины предствалены железистыми кварцитами докембрийских осадочных формаций. К ним относятся в Криворожском бассейне Скелеватское, Ингулецкое, Новокриворожское, Большая Гливатка, Первомайское и другие месторождения. В России это месторождения Кольского полуострова и в Карелии: Оленегорское, Костамукшское; Курской магнитной аномалии: Лебединское, Михайловское, Стойленское и другие.

Основными рудными минералами железистых кварцитов являются магнетит и гематит. Сопутствующие нерудные минералы представлены породообразующими силикатами, среди которых преобладает кварц. Наряду с кварцем встречаются пироксены, амфиболы, биотит, хлориты. В процессе обогащения в состав железорудного концентрата переходит различное количество силикатных фаз, которые наряду с магнетитом участвуют в процессе упрочнения сырья.

Более половины используемых для производства окатышей железорудных концентратов из железистых кварцитов являются сравнительно бедными. Так, содержание железа в них колеблется в пределах 61,8-65,8 %, а оксида кремния соответственно 12,1—7,5 % (табл.8.1) на КостГОКе, ЛебГОКе и ОЭМК окатыши изготавливаются из концентратов, содержащих 67,22-70,0 % Fe и 6,1-2,7 % SiO<sub>2</sub>. Другие оксиды в железорудных концентратах из железистых кварцитов имеются в небольшом количестве и суммарное их содержание не превышает 0,4—0,6 %. Таким образом концентраты из железистых кварцитов являются довольно чистыми по содержанию примесей. Из вредных примесей только в одном концентрате КостГОКа имеется сера в количестве, не превышающем 0,3-0,4%. Железорудные концентраты различаются по фракционному составу и удельной поверхности. Так содержание частиц фракции <0,05мм в концентратах ЦГОКа, СевГОК-3, ЛебГОКа не превышает 68,6-75,6%, а их удельная поверхность находится на уровне 150-155м<sup>2</sup>/кг (табл.8.2). На других комбинатах (СевГОК-1,2; ПГОК, МихГОК, ОЭМК, КостГОК) концентраты содержат >85% частиц фракцией <0,04 мм и их удельная поверхность составляет соответственно 185-220 м<sup>2</sup>/кг. Необходимо отметить, что при одинаковом количестве фракции <0,05мм (91-94%) в концентратах разных ГОКов удельная поверхность их существенно различается (от 153 до 202 м<sup>2</sup>/кг ).

Концентраты с низкой удельной поверхностью получают на обогатительных фабриках с бесшаровой схемой измельчения (СевГОК-3 и ЛебГОК). Удельная поверхность концентрата существенно влияет на качество сырых и обожженных окатышей. Обычно о нерудной части железорудных концентратов из железистых кварцитов судят главным образом, по содержанию в них  $\text{SiO}_2$ , реже – по другим нерудным оксидам. Проведенный анализ минерального состава железорудных концентратов различных месторождений показал существенное различие фазового состава их нерудной части. Так, суммарная массовая доля различных силикатов в нерудной части концентратов составляет 17-90%: кварца – 5-74 %, а карбонатов – 1-9% (табл. 8.3). Для диагностики нерудных фаз были выделены их мономинеральные фракции, изучен их химический состав (табл. 8.4) и свойства.

### **8.2.2 Флюсы**

Для офлюсования окатышей на отечественных окомковательных фабриках используют известняк или доломитизированный известняк, в зависимости от требований технологии производства доменного передела. Разработана технология производства окатышей с использованием в качестве флюса доломита. Основным составляющим в используемых флюсах является  $\text{CaO}$ . В магнийсодержащих флюсах (доломитизированный известняк, доломит) количество  $\text{MgO}$  колеблется от 7 до 19-20 % (см. табл. 8.1). Флюс измельчается на окомковательных фабриках в вентилируемых шаровых мельницах до необходимой фракции.

Так, содержание фракции  $<0,05$  мм в флюсе находится в пределах 93-96 %, а удельная поверхность измельченного флюса составляет 420-490  $\text{м}^2/\text{кг}$  (см. табл. 8.2).

### **8.2.3 Связующие добавки**

В качестве связующего на всех отечественных окомковательных фабриках применяют щелочной бентонит (см. табл. 8.1). Главнейшими слагающими минералами бентонитовых глин являются: монтмориллонит, сапонит, нонтронит, бейделит. Ведущее место занимает монтмориллонит.

Таблица 8.1

## Химический состав шихтовых материалов для производства окатышей

Материал	Массовая доля компонентов, %													
	Fe <sub>общ</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	П.п.п	
													S	CO <sub>2</sub>
Концентрат: СевГОК-1,2	64,67	26,37	63,09	0,35	0,40	8,81	0,26	0,3	-	0,26	-	0,02	0,03	0,28
СевГОК-3	65,42	25,79	64,80	0,22	0,35	8,10	0,10	0,03	-	0,20	-	0,01	0,04	0,27
ЦГОК	65,88	25,2	66,11	0,19	0,25	7,52	0,14	0,05	0,03	0,07	-	0,04	0,02	0,18
ЦГОК	61,76	28,3	56,79	0,26	0,87	12,07	0,24	0,05	0,03	0,23	-	0,03	0,04	0,44
ЛебГОК	68,16	27,85	66,43	0,20	0,30	4,73	0,17	0,03	0,03	0,08	-	0,02	0,04	0,09
ОЭМК	70,00	29,40	67,33	0,15	0,16	2,70	0,11	0,01	-	-	-	0,01	0,02	-
МихГОК	63,76	24,39	63,99	0,24	0,21	10,09	0,08	0,02	0,01	0,25	-	0,03	0,01	-
КостГОК	66,23	27,73	63,80	0,14	0,14	7,44	0,24	-	-	-	-	0,03	0,37	0,11
Известняк	0,34	0,22	0,24	50,28- 53,72	2,19- 0,80	1,95- 0,49	0,21- 0,76	0,01	-	0,04	0,05	0,01	-	41,91
Доломитизированный известняк	0,31	0,22	0,20	39,29- 44,10	11,23- 8,44	1,61- 1,94	0,33- 0,57	0,09	-	0,03	0,05	0,01	-	42,92
Доломит	1,88	0,95	1,63	31,10	18,40	2,97	0,25	0,09	-	0,77	0,04	0,03	-	43,73
Бентонит	4,28	0,51	5,55	2,20- 5,40	1,88- 3,78	57,96- 63,19	14,89- 12,16	-	-	2,71	0,12	0,25	-	7,40

Таблица 8.2

## Физические характеристики шихтовых материалов для производства окатышей

Материал	Влага, %	Массовая доля частиц, %, фракцией (мм)								Суд. м <sup>2</sup> /кг
		>0,315	0,25- 0,315	0,15- 0,25	0,10- 0,15	0,074- 0,10	0,05- 0,074	0,04- 0,05	<0,04	
Концентрат: СевГОК-1,2	10,77	0,2	0,3	0,1	1,3	1,0	2,4	6,8	87,9	191,0
СевГОК-3	10,31	-	-	0,6	1,7	1,1	2,0	19,0	75,6	153,5
ЦГОК	10,48	-	-	0,4	2,3	3,8	23,7	1,2	68,6	202,3
ЦГОК	10,41	1,2	1,9	0,1	1,9	0,5	3,1	9,9	81,4	178,0
ЛебГОК	10,33	-	-	0,5	0,7	2,0	5,5	20,2	71,1	156,0
ОЭМК	8,97	-	-	0,2	0,8	1,0	1,4	5,8	90,8	223,4
МихГОК	10,14	0,7	0,9	0,8	2,2	1,5	1,9	6,8	85,2	184,6
КостГОК	9,69	-	0,4	0,5	1,7	1,2	1,4	7,3	87,5	189,0
Известняк	0,30	-	-	-	0,1	1,1	5,1	6,7	87,0	460- 490
Доломитизированный известняк	0,30	-	-	-	-	0,1	2,8	7,4	89,7	424- 480
Доломит	0,30	-	-	-	0,2	0,8	3,3	7,2	88,5	433-475
Бентонит	4,10	-	-	-	-	-	6,6	10,8	82,6	520- 570

Таблица 8.3

## Минеральный состав нерудной части концентратов окомковательных фабрик

Комбинаты (их месторождение)	SiO <sub>2</sub> общ. %	Минералы, %			Силикаты (в порядке уменьшения их количества)	Карбонаты
		силикаты	кварц	карбонаты		
СевГОК-1,2 (Первомайское)	8,81	17	74	9	Куммингтонит, родусит, эгирин, биотит,	Доломит, анкарит
СевГОК-3 (Анновское)	8,10	80	19	1	Родусит, стильпномелан, биотит, куммингтонит	Кальцит
ЦГОК (Петровское)	7,52	90-38	5-54	5-8	Актинолит, куммингтонит, диопсид, биотит, хлорит	Доломит
ЦГОК (Днепроовское)	12,07	66	25	9	Куммингтонит, биотит, хлорит, родусит	Сидероплезит, доломит
ЛебГОК, ОЭМК (Лебединское)	2,7-4,73	50-25	45-70	5	Родусит, куммингтонит, биотит, зеленая слюда	Доломит
МихГОК (Михайловское)	10,15	33	62	5	Зеленая слюда, куммингтонит, родусит, эгирин	Сидероплезит, доломит
КостГОК	7,51	29	69	2	Грюнерит, биотит	Кальцит

Таблица 8.4

## Химический состав мономинеральных фракций силикатов нерудной части концентратов

Наименование силиката	Массовая доля компонентов, %											
	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Эгирин	24,09	-	34,42	-	-	52,27	-	-	13,31	-	-	-
Родусит	17,70	5,91	18,78	-	11,74	56,00	-	-	6,52	-	-	1,05
Зеленая слюда	19,14	4,90	21,90	-	5,25	52,50	0,70	-	0,26	10,15	0,04	4,30
Биотит	15,30	18,05	1,75	-	9,35	36,10	18,84	0,18	-	0,91	0,88	4,03
Куммингтонит	30,19	38,80	-	0,25	6,87	51,56	-	0,07	-	-	-	2,45
Хлорит	22,51	24,44	5,00	-	5,35	43,77	12,50	-	-	-	-	8,94



Структура монтмориллонита складывается из двух листов кремнекислородных тетраэдров, разделенных листом алюмокислородных октаэдров. Характерная особенность монтмориллонитовой структуры заключается в том, что молекулы воды и других полярных жидкостей могут входить в межслоевые пространства, вызывая увеличение параметра решетки вплоть до полного разделения слоев. Между слоями и вокруг них находятся адсорбированные катионы щелочных и щелочно-земельных металлов – натрия, калия, кальция и магния. В зависимости от преобладания тех или иных катионов бентониты называются щелочными или щелочноземельными. Теоретическая удельная поверхность монтмориллонита, диспергированного до размеров элементарных ячеек равна  $8 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Для промышленного использования имеют значение следующие свойства бентонитов: гидрофильность, способность к диспергированию, влагоемкость, набухаемость.

Гидрофильность характеризует способность бентонита сорбировать на своей поверхности молекулы воды. Гидрофильность пропорциональна теплоте смачивания. Теплота смачивания монтмориллонитов находится в пределах 49,56-89,04 Дж/г. Теплота смачивания позволяет оценивать величину эффективной удельной поверхности глин и количество воды, перешедшей из свободного в связанное состояние.

Способность к диспергированию при смачивании водой. При смачивании бентонитов водой ее молекулы проникают по капиллярам к первичным частицам, а затем в межслоевые промежутки. Благодаря расклинивающему давлению водные прослойки утолщаются, происходит удаление частиц друг от друга вплоть до полного их разобщения. Глина самопроизвольно диспергирует. Способность бентонитовых глин в воде диспергировать характеризуется бентонитовым числом, которое у щелочных бентонитов измеряется в интервале 80-99.

Влагоемкость – характеризует способность глины впитывать влагу. Наиболее влагоемкими являются истинные щелочные бентониты. Капиллярная и максимальная молекулярная влагоемкость у них составляет соответственно 85-92% и 40-45%.

Набухаемость характеризуется способностью бентонитовых глин поглощать воду и значительно увеличиваться в объеме. Наиболее высокой

набухаемостью в водной среде обладают истинные щелочные бентониты. Их объем увеличивается свыше 15-20 раз по сравнению с первоначальным.

Ведущим фактором, определяющим "прочность сцепления частичек во влажном состоянии, является удельная поверхность материала, которая тем больше, чем выше содержание наиболее мелких фракций. Однако величина суммарной поверхности частиц шихты и конечные показатели процесса производства обожженных окатышей имеют между собой сложные связи. Так, рост удельной поверхности вызывает рост оптимальной влажности концентрата (~1,25% на каждые дополнительные 100 см<sup>2</sup> /г), что приводит к снижению производительности обжиговых машин примерно на 1,2%. С одной стороны, более плотные сырые окатыши вызывают снижение скорости и конечной степени окисления, что отрицательно влияет на производительность обжиговых машин и качество обожженных окатышей.

Проведены лабораторные, полупромышленные и промышленные испытания местных заменителей щелочного бентонита, таких как щелочноземельный бентонит, нонтронит, мергель и др. Кроме того, в связи с тем, что бентонит вносит в окатыши оксид кремния, проводят испытания связующих добавок с минимальным его содержанием или вообще без него: известь, органические вещества. Однако ни один из испытанных заменителей бентонита не внедрен по разным причинам в отечественное промышленное производство окатышей. За рубежом на некоторых окомковательных фабриках используют вместо бентонита гашеную известь и испытано органическое связующее - "перидур".

#### **8.2.4 Другие добавки**

В качестве добавок, улучшающих прочностные свойства окатышей, можно использовать обожженный возврат или твердое топливо. Установлено, что при вводе в шихту обожженного возврата снижается температура обжига и повышаются прочностные свойства обожженных окатышей в процессе их восстановления. При вводе в шихту для получения окатышей (10 кг/т) твердого топлива температура обжига снижается на 40-80 °С, уменьшается удельный расход природного газа и содержание мелочи в готовой продукции, температура начала плавления повышается на 105-125 °С и на 100-110 °С сокращается температурный интервал плавления.

Для повышения восстановимости окатышей в шихту вводят порообразующие добавки. В качестве порообразующей добавки испытаны в промышленных условиях древесные опилки. С вводом их в шихту снижаются прочностные характеристики обожженных и восстановленных окатышей, уменьшается производительность обжигового агрегата. Однако за счет увеличения восстановимости окатышей возрастает производительность доменных печей и снижается удельный расход кокса.

### **8.3 Сушка окатышей**

Сырые окатыши, поступающие в обжиговые агрегаты, представляют собой образцы шарообразной формы различного диаметра. По силе сцепления и плотности окатыши эквивалентны брикетам, полученным при давлении прессования 50-100 МПа. Обжиг окатышей следует вести таким образом, чтобы, с одной стороны, не нарушалась их сплошность, не происходило их разрушение по причине быстрого выделения газов, а с другой - не замедлять процесс, не снижать производительность установок.

Вода с поверхности пористых материалов может удаляться путем диффузии паров или передвижения жидкости в капиллярах. Оба способа удаления жидкости зависят от диффузионного сопротивления, которое уменьшает скорость движения воды в пространствах между зернами. В начале процесса сушки при удалении капиллярной воды из пространства между зернами удаляется та часть адсорбированной на поверхности материала воды, сила связи которой с твердыми частицами является слабой. В результате скорость сушки на этом этапе будет высокой. Через некоторое время при более высокой влажности материала создается, с точки зрения температурного режима, уравновешенное состояние.

Этапы процесса сушки приведены на рис. 8.2. Температура пористого материала повышается равномерно по всему сечению, но вода испаряется только с поверхности. Капиллярный подвод воды достаточен для того, чтобы на поверхности находилась готовая к испарению вода. Этим объясняется постоянная скорость сушки.

В первом периоде сушки изменяется только распределение воды в пористом веществе. Первый период сушки закончится, когда подвод воды к

поверхности прекратиться и содержание воды на поверхности станет равным нулю.

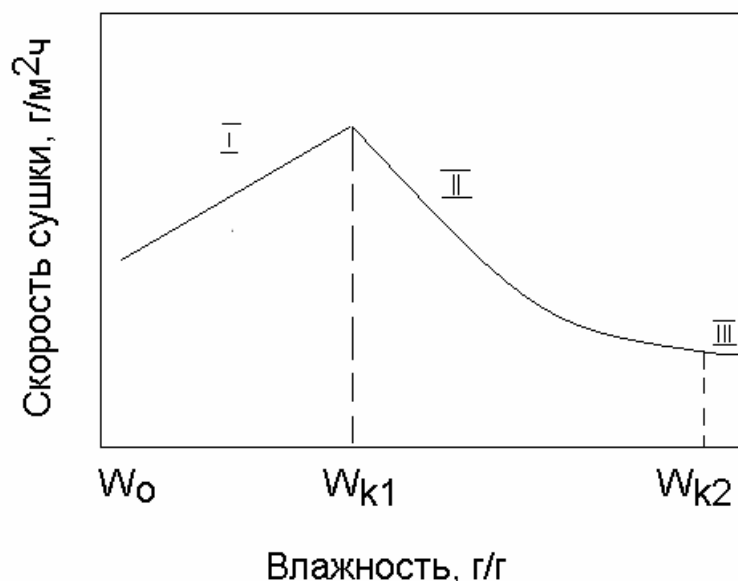


Рис. 8.2 - Этапы сушки (I, II, III) гигроскопического материала

На кривой, отражающей процесс сушки, в этот момент появляется резкий изгиб, означающий начало удаления молекулярной воды. Сила связи этой воды с твёрдым веществом больше, чем капиллярной воды, и скорость сушки уменьшается.

Во втором периоде зона сушки находится в объеме окатыша и диффузионное сопротивление слоя материала преодолено. Влага в окатыше может перемещаться под влиянием градиента температуры. При поступлении окатыша в зону сушки температура воды в капиллярах на поверхности окатыша становится выше температуры воды в этих же капиллярах внутри окатыша. Коэффициент поверхностного натяжения воды на поверхности и в центре окатыша становится различным. Создается разность молекулярных сил, в результате которой вода может перемещаться к холодному концу, т.е. внутрь окатыша. Этот вид переноса влаги (в капиллярах диаметром 0,1-0,3 мм называется термокапиллярным).

При наличии градиента температуры вода под влиянием термоосмотического скольжения вдоль стенки капилляра (увлекает за собой всю жидкость в капилляре) может перемещаться в сторону горячего конца капилляра. Этот способ движения влаги назван термоосмотическим.

Влага в окатыше может перемещаться под действием градиента влажности, вызывающего диффузию влаги из влажных участков окатышей в сухие. Когда поверхность испарения находится вблизи геометрической поверхности окатыша, её температура соответствует температуре мокрого термометра (65-70°C) в газовом потоке, омывающем окатыш. По мере перемещения поверхности испарения состав газа вблизи неё приближается к чистому пару и температура на испаряющей поверхности приближается к 100 °C.

Скорость сушки окатышей зависит не только от температуры, но и от скорости движения газа теплоносителя. Когда окатыш покрыт «паровой рубашкой» для дальнейшего увеличения интенсивности сушки (теплообмена) нужно увеличивать степень турбулентности пограничного слоя газа, что достигается увеличением скорости движения газа-теплоносителя в слое. Однако практика показала, что нельзя беспредельно увеличивать температуру и скорость движения газа (интенсивность) сушки, особенно в период, когда в окатышах присутствует свободная вода.

В процессе сушки окатышей возможны два вида разрушения: трещинообразование на поверхности окатышей и высокотемпературное взрывообразное разрушение с образованием мелочи («шок»). Основной причиной разрушения является развитие объемно-напряженного состояния выше предельно-допустимого, которое возникает за счёт градиентов влагосодержания и температуры.

По мере удаления влаги в зависимости от взаимодействия и соотношения фаз наблюдается три качественно различные области состояния тела: упруго-пластичное; упруго-пластично-хрупкое и упруго-хрупкое.

На данном этапе сушки окатыш представляет собой упруго-пластическое тело. При влажности, соответствующей граничной влажности между капиллярной и молекулярно связанной окатыш представляет собой упруго-пластично-хрупкое тело. При влажности соответствующей адсорбированной влажности окатыш переходит в упруго-хрупкое состояние.

Взрывообразное разрушение окатышей при сушке может произойти при критической скорости газа-теплоносителя за счёт резкого увеличения объема пара. Избыточное давление пара в окатышах в процессе сушки достигает 26660-33325 Па. Величина давления, при котором происходит разрушение окатышей зависит от минералогической природы и крупности концентрата,

плотности окатышей, вида флюса. В зоне сушки окатыш разрывает на поверхности слоя.

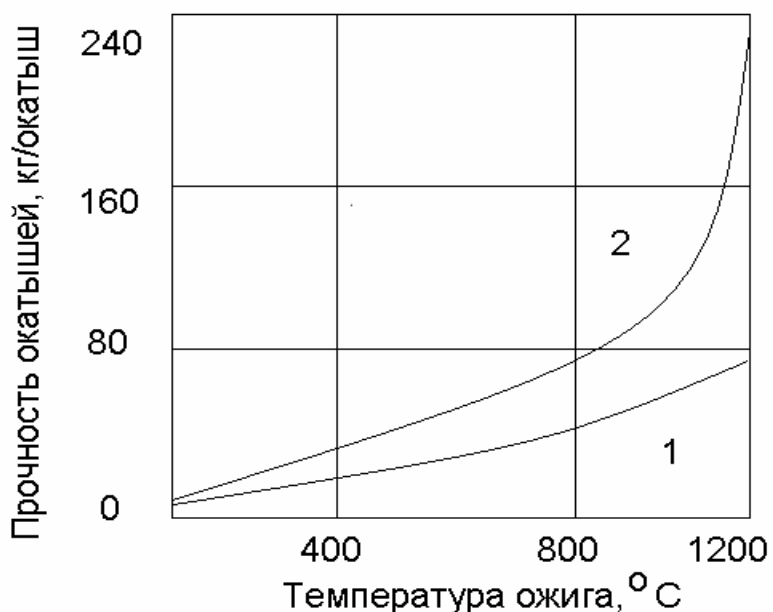


Рис.8.3 - Зависимость прочности окатышей от температуры обжига:

1 – с трещинами; 2 – без трещин

В промышленных условиях в начальный период сушки разупрочнение окатышей проявляется в виде трещин, образующихся в середине и внизу слоя окатышей (при движении газа-теплоносителя сверху вниз). Трещины резко снижают прочность готовых окатышей.

Другой вид разрушения – взрывообразный шок – наблюдается в конечный период сушки. Шоку подвержены верхние ряды окатышей. Производственные потери в этом случае могут достигать 7 %.

На явления трещинообразования оказывают влияние ряд факторов:

Влажность. Окатыши становятся абсолютно устойчивыми против трещинообразования и шока лишь при определенных для каждой шихты значениях остаточной влажности. С увеличением дисперсности шихты это значение повышается. С повышением влажности температура начала разрушения снижается. Чем выше значение исходного количества влаги для окомкования, тем больше разница между температурами начала трещинообразования и шока. При определенном значении влажности может быть достигнуто совмещение эффектов трещинообразования и шока.

Переувлажнение. В процессе слоевой сушки железорудных окатышей происходит перераспределение влаги по высоте слоя. В первую очередь нагревается поверхность окатышей, контактирующих с газом-теплоносителем.

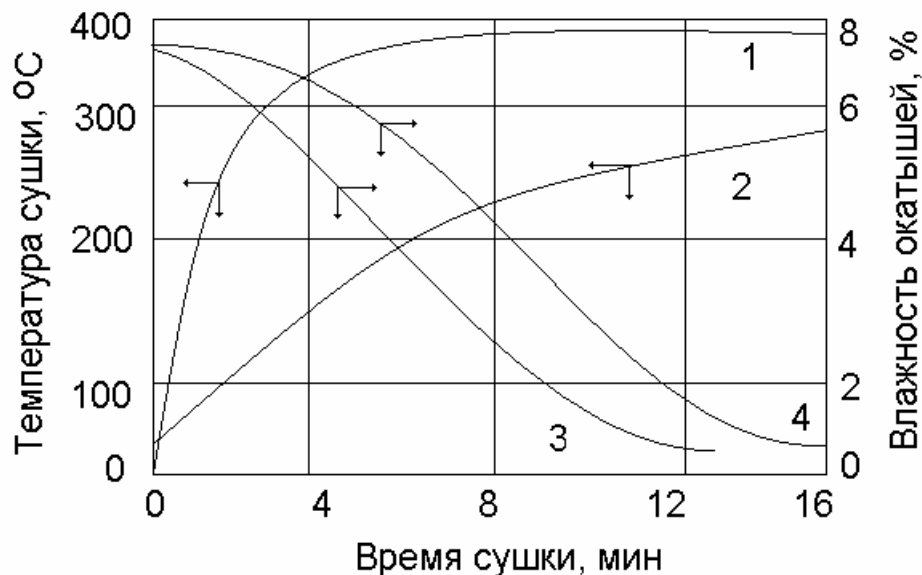


Рис. 8.4 - Изменение температуры (1, 2) и влажности (3, 4) окатышей в процессе сушки: 1, 3 – для поверхностных окатышей; 2, 4 – для окатышей центрального участка

Перемещение влаги в жидком виде от одних окатышей к другим или в объеме одного окатыша от поверхности к центру ослабляет прочность связи между частицами, «размывает» контакты, что приводит к снижению прочности структуры и разрушению окатыша. Переувлажнение окатышей имеет место лишь в начале сушки.

Влияние связующих веществ. С увеличением содержания добавок бентонита к концентрату температура шока повышается.

Влияние заземлённого воздуха. Для шихты перед окомкованием характерно следующее соотношение фаз (объемное): 40-45 % твердых частиц; 15-20 % влаги; 35-45 % воздуха. При окатывании объем газообразной фазы уменьшается, а при сушке наоборот.

Построение критериальных зависимостей. В соответствии с теоремой А.В. Лыкова основной показатель термостойкости капиллярно-пористых тел – коэффициент трещинообразования  $K_T$  выражается уравнением:

$$K_T = \frac{2}{3} \left[ \frac{1}{2} K_i + \frac{(t_n - t_u)}{T_c} \cdot P_n \right], \quad (8.1)$$

где  $t_n$  – температура поверхности окатыша, °С;

$t_u$  – температура центра окатыша, °С;

$T_c$  – температура газовой среды, °К;

$K_i$  – критерий Кирпичева.

$$K_i = 2 \cdot \frac{(W_u - W_n)}{\bar{W}_0}, \quad (8.2)$$

где  $W_u$  – содержание влаги в центре окатыша;

$W_n$  – содержание влаги на поверхности окатыша;

$\bar{W}_0$  – содержание влаги в центре окатыша;

$P_n$  – критерий Поснова, характеризующий относительную неравномерность влажности внутри материала.

$$P_n = \frac{\delta \cdot \Delta t}{\Delta W}, \quad (8.3)$$

где  $\delta$  – термоградиентный коэффициент, 1/град.;

$\Delta t$  – градиент температуры, град.;

$\Delta W$  – градиент содержания влаги.

При мягком режиме сушки  $\Delta t \approx 0$  и величина  $K_T$  определяется критерием Кирпичева:

$$K_T = 1/3 K_i. \quad (8.4)$$

Для жесткого режима сушки характерно наличие значительных температурных градиентов, тогда:

$$K_T = \frac{2}{3} \frac{(t_n - t_u)}{T_c} P_n. \quad (8.5)$$

Нахождение зависимости между  $K$  (коэффициентом комкуемости)

$$K = \frac{W_{MMB}}{W_{МКВ} - W_{MMB}}, \quad (8.6)$$

где  $W_{MMB}$  и  $W_{МКВ}$  – соответственно показатели молекулярной и капиллярной влагоёмкости агрегируемого материала,

и  $K_T$  можно произвести с использованием эмпирической зависимости:

$$K_T = 0,527 \exp(-2,6K^4). \quad (8.7)$$



В области значений  $K$ , меньше 0,35, величина  $K_T$  практически не меняется. При  $K \geq 9$  материалы склонны к трещинообразованию. Для реальных комкуемых систем  $K = 0,5 \div 0,8$ , при этом  $K_T = 1,15 \div 1,21 K$ .

Уменьшение влажности окатышей позволяет при сушке окатышей в слое прососом теплоносителя сверху вниз увеличить скорость подачи теплоты в слой путём увеличения скорости фильтрации теплоносителя и его температуры. При этом возможно постепенное повышение температуры теплоносителя над слоем в соответствии с уменьшением влажности окатышей. Однако в начале процесса происходит переувлажнение нижележащих окатышей и снижение их прочности на 30-40 %, что ограничивает скорость фильтрации газа и высоту слоя соответственно  $0,8-1,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  и 350-400 мм.

С ростом интенсивности теплообмена при сушке окатышей наступает вскипание воды в порах окатышей, а это приводит к его взрывному разрушению. Этот процесс происходит при температуре теплоносителя 250-300 °С и его скорость  $1,0-1,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . При этом поверхностная плотность теплового потока составляет более  $10^4 \text{ Вт/м}^2$ .

В процессе сушки особых требований к составу теплоносителя, в частности по содержанию в нём кислорода, нет. Поэтому для этих целей используют сухой воздух, отбираемый из зоны охлаждения, или разбавленные воздухом продукты сгорания.

После того, как исчезает опасность переувлажнения, процесс сушки окатышей может быть максимально интенсифицирован. С этой целью температуру теплоносителя перед подачей в слой можно увеличить до 700-750°С. Функцию третьей зоны сушки обычно выполняет, переходная зона, находящаяся в составе зоны подогрева.

В общем случае процесс сушки сырых окатышей проводят в двух зонах обжиговой машины. В первой зоне слой продувается теплоносителем снизу вверх. Горячие газы, продуваемые через колосниковую решетку, вначале нагревают постель, а затем лежащие на ней сырые окатыши. Поскольку тепло- и влагонесущая способность потока газов невелика, они очень быстро охлаждаются и испаренная в нижней части слоя влага начинает конденсироваться выше, вызывая переувлажнение окатышей. Вследствие этого окатыши теряют механическую прочность, деформируются, из-за чего ухудшается газопроницаемость слоя и качество готовой продукции.

Во второй зоне сушки теплоноситель в слой поступает сверху, а процесс охлаждения теплоносителя и переноса влаги протекает также как и в зоне сушки 1, с той разницей, что в нижних горизонтах слоя окатыши подогреты. Это предотвращает вторичную конденсацию влаги на окатышах и на решетке. Подогрев нижних слоёв сырых окатышей в зоне сушки 1 позволяет избежать их разрушения от переувлажнения в зоне сушки 2.

При сушке окатышей дутьём снизу скорость фильтрации теплоносителя ограничивается псевдооживлением слоя.

$$Re = \sqrt{0,02 Ar}, \quad (8.8)$$

где  $Re$  – число Рейнольдса;

$Ar$  – число Архимеда.

$$Re = \frac{V_T \cdot d}{\nu_T}; \quad Ar = \frac{gd^3}{\gamma_T \cdot \nu_T^3} (\gamma_0 - \gamma_T), \quad (8.9)$$

где  $V_T$  – скорость фильтрации теплоносителя, м/с;

$d$  – диаметр окатышей, м;

$\nu_T$  – кинематическая вязкость теплоносителя, м<sup>2</sup>/с;

$\gamma_T, \gamma_0$  – плотность теплоносителя и окатышей, кг/м<sup>3</sup>;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

Приняв  $\gamma_T = 1,27$  кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma_0 = 2800$  кг/м<sup>3</sup>, после преобразования получим:

$$V_T = 20,8\sqrt{d}. \quad (8.10)$$

Сушка дутьём снизу имеет преимущество перед сушкой просасыванием в том, что обеспечивает на 14-15 % большую газопроницаемость слоя в последующих зонах обжиговой машины.

Исследования этого процесса показывают, что даже при скоростях фильтрации до 2,5 м/с и температуры теплоносителя до 400-450 °С видимого разрушения окатышей в процессе сушки не происходит. Увеличение скорости фильтрации позволяет существенно уменьшить продолжительность сушки. Интенсивность сушки увеличивается с ростом температуры теплоносителя. При скорости фильтрации 0,8-1,0 м/с и повышении температуры от 200 до 450°С продолжительность сушки уменьшается с 10,0 до 4,0 минут.

На продолжительность сушки влияет также направление движения теплоносителя. При прососе теплоносителя сушка заканчивается быстрее, чем при продуве или при изменении их направления.

Более интенсивное удаление влаги при режиме просасывания объясняется совпадением вектора силы массы капель с конденсированной воды и направлением движения теплоносителя. Просасывание теплоносителя позволяет сократить продолжительность сушки на 20-35 %. Однако это может произойти только при отсутствии переувлажнения и разрушения окатышей внизу слоя, что возможно только при относительно низком слое (150-170 мм).

Наиболее целесообразной схемой зоны сушки является переменное направление движения теплоносителя, что позволяет исключить переувлажнение слоя.

## **8.4 Закономерности окисления окатышей**

### **8.4.1 Кинетика окисления окатышей в изотермическом режиме**

Исследование кинетики окисления магнетита в железорудных концентратах различного химического состава и физических характеристик представляет научный и практический интерес. Это обусловлено тем, что образующийся при этом гематит участвует в процессах спекания, включающих рекристаллизацию его зерен и реакции минералообразования с оксидами пустой породы.

В окислительных условиях при офлюсовании концентратов это – ферриты кальция: однокальциевый феррит ( $\text{CaFe}_3\text{O}_4$ ), двухкальциевый феррит ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), дифферит кальция ( $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ ), а также монтичеллит  $[(\text{Ca}, \text{Mg})\text{SiO}_4]$ , геденбергит ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ). Добавки твердого топлива усложняют процесс минералообразования в связи с тем, что в результате неполного горения углерода формируется восстановительная атмосфера и образуется вюстит ( $\text{FeO}$ ), фаялит ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), железокальциевые оливины ( $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ). К этим кристаллическим фазам обычно примыкает стекловидно застывший шлак, состав которого зависит от локального скопления компонентов и температурных условий обработки. Частично могут сохраняться остатки непрореагировавших минералов из шихты, главным образом кварца и извести.

Методика исследования. Исследовали кинетику окисления окатышей полученных из магнетитовых концентратов, химическая и физическая характеристика которых приведена в таблицах 8.5 и 8.6. Они отличались содержанием железа (64,6%; 66,4% и 69,9%) и соответственно кремнезема

(6,3%; 5,53% и 1,4%), а по физическим свойствам – удельной поверхностью ( $1680\text{см}^2/\text{г}$ ,  $1755\text{см}^2/\text{г}$ ,  $1600\text{см}^2/\text{г}$ ) и содержанием фракции менее  $0,044\text{мм}$ .

Из этих концентратов были получены окатыши размером 9,5-18,0 мм, которые подвергались тепловой обработке на термогравиметрической установке продувом воздуха с изменяющимся содержанием кислорода (воздух, 10,5%; 5,2%; 2,1%). Объем воздуха составлял: 110, 55, 27 и  $14\text{см}^3/\text{с}$ . Варьировали также температуру от  $400^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  и гранулометрический состав концентрата.

Степень окисления рассчитывали по отношению увеличения массы окатыша к теоретически возможной массе кислорода для окисления. Экспериментальные данные приведены на рисунках 8.5 и 8.8. Видно, что при снижении расхода воздуха и содержания кислорода в теплоносителе, низкой температуре и концентрате с повышенным содержанием крупных фракций скорость окисления магнетита в окатышах уменьшается.

Таблица 8.5

Химический состав магнетитовых концентратов

№ п.п	Fe <sub>о6.</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	P	S	Mn	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ППП
1	66,4	22,45	69,60	0,2	0,43	5,53	0,014	0,016	0,14	0,01	0,02	1,58
2	69,9	22,50	76,1	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-
3	64,6	23,20	68,28	0,2	0,15	6,3	0,01	0,015	0,03	0,015	0,02	1,78

Первые следы окисления естественного магнетита наблюдаются при температуре  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ . Но только при температуре около  $400^\circ\text{C}$  окисление становится очевидным (рис. 8.5-8.6). Однако уже на начальных стадиях процесса сказываются различия в свойствах концентратов.

Различия в скоростях окисления связаны с окисленностью магнетита. Чем в большей мере мольное отношение железа к кислороду магнетита удалено от стехиометрического, тем интенсивнее окисляется магнетит. Окисленность магнетита является показателем дефектности кристаллической решетки магнетита, ее активности к химическому взаимодействию.

Таблица 8.6

## Физическая характеристика магнетитовых концентратов

№ п/п	Минералогический тип	Удельная поверхность см <sup>2</sup> /г	- 0,149мм, %	-0,105мм, %	-0,074мм, %	-0,053мм, %	-0,044мм, %
1	магнетит	1680	99,5	98,5	96,0	91,0	83,4
2	магнетит	1600	-	-	-	-	93,0
3	магнетит	1755	98,5	94,0	87,0	77,0	71,0

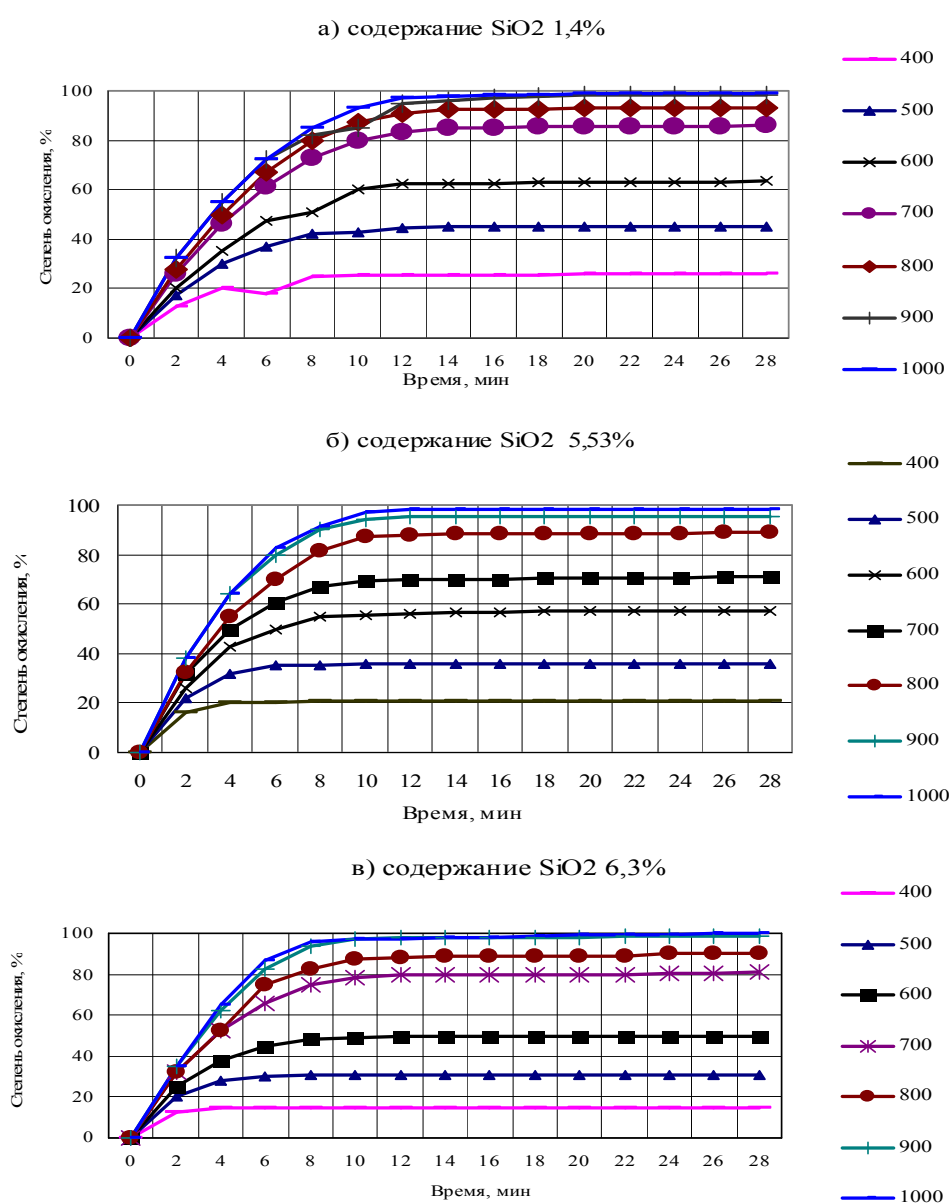


Рис. 8.5 - Кинетика окисления неофлюсованных железорудных окатышей, полученных из концентратов с различным содержанием кремнезема

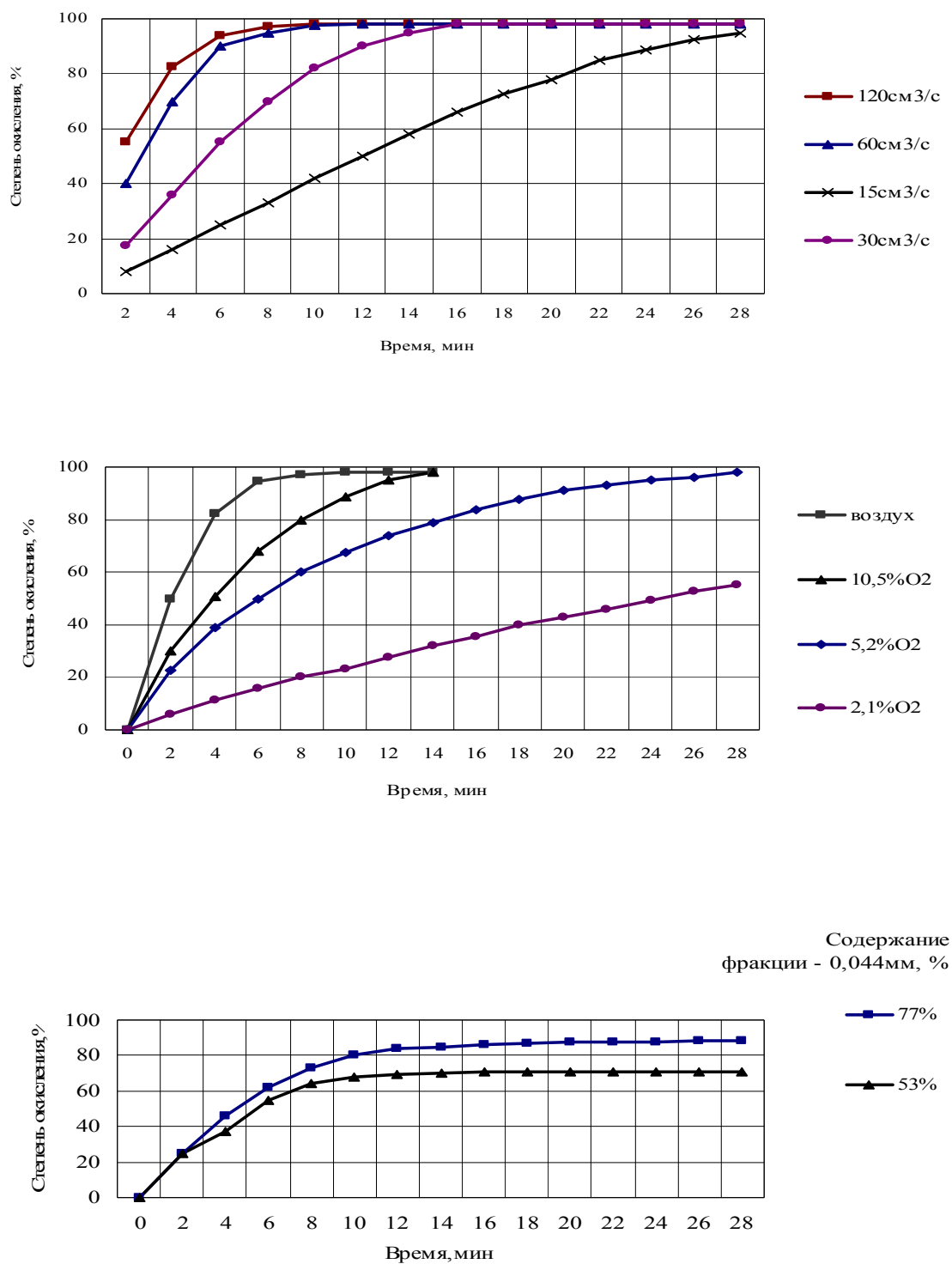


Рис. 8.6 - Кинетика окисления неофлюсованного окатыша в зависимости от расхода воздуха (см<sup>3</sup>/с), содержания кислорода в теплоносителе, крупности концентрата

Окисление происходит двухступенчато: вместе с магнетитом образуется изоструктурный магнитный маггемит( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), который при нагревании до более высокой температуры превращается в парамагнитный гексагональный

гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Он термически устойчив только до 1370-1400°C, а при нагреве до более высокой температуры диссоциирует до магнетита.

Процесс окисления магнетита может быть объяснен следующим образом. При низкой температуре появившийся маггемит способствует образованию непрерывного ряда твердых растворов с магнетитом, в которых постепенно увеличивается содержание маггемита. При повышении температуры маггемит превращается в гематит, который также до определенной степени растворяется в маггемите. При температуре более 600°C когда скорость окисления достаточно высока при превышении границы растворимости гематита в магнетите появляется свободный гематит. Дальнейшее нагревание выше 800°C приводит к полному превращению в гематит.

#### **8.4.2 Кинетика окисления окатышей в неизотермическом режиме**

В процессе окислительного обжига железорудные офлюсованные окатыши должны пройти стадию окисления перед высокотемпературной обработкой. Завершение этой реакции позволяет уменьшить расход теплоты на процесс обжига и повысить прочность окатышей за счет равномерной структуры по всему объему. Для этого производят плавный нагрев окатышей до формирования конечной структуры обжига. Скорость нагрева должна быть такова, чтобы до достижения температур жидкофазного спекания процесс окисления полностью закончился. Поскольку при реагировании кислорода с оксидом железа кислород исчезает из газовой фазы, то должен возникать вязкостный поток воздуха внутрь окатыша по макропорам под действием градиента давлений. Но в реальных условиях обжига его величиной можно пренебречь по двум причинам. Во-первых, сопротивление вязкостному потоку по тонким порам продукта достаточно велико, что должно требовать очень высокого градиента концентраций и, во-вторых, в реакционной зоне из-за экзотермической реакции происходит резкий подъем температуры газа и, как следствие, повышение его давления, что уменьшает и может даже скомпенсировать полностью градиент концентраций кислорода.

Скорость окисления окатышей зависит от его состава, содержания кислорода в газовой фазе и ее расхода, радиуса образца, температуры. Экспериментальные исследования кинетики окисления окатышей в изотермическом режиме подтвердили выводы о влиянии этих параметров. В

промышленных агрегатах при термообработке офлюсованных окатышей изменяется скорость их нагрева, одновременно возможно протекание реакций окисления и диссоциации известняка, что, очевидно, влияет на степень окисления окатышей и их прочность.

Методика исследования. Для исследования применяли окатыши диаметром 15-16 мм, полученные из шихтовых материалов фабрики окомкования Центрального ГОКа.

Химический состав материалов приведен в таблице 8.7.

Таблица 8.7

Химический состав шихтовых материалов

Шихтовые материалы	Содержание, %							
	Fe <sub>об.</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ППП
Концентрат магнетитовый	67,70	65,5	28,07	4,89	0,10	0,38	-	1,06
Известняк	0,34	0,24	0,22	1,9	43,38	8,76	0,4	45,1
Бентонит	4,28	5,55	0,51	61,64	5,00	4,00	15,90	7,40

Окатыши основностью 0,7 получали на тарельчатом грануляторе диаметром 1,0 м. Окатыши предварительно высушивались. Термообработку окатышей в заданных режимах осуществляли на термогравиметрической установке (рис. 8.9). Установка включает силитовую печь, высокочастотный регулятор температуры, реакционную трубу и измерительный комплекс: потенциометры для записи потери массы, преобразователь Э2Д1. Химическим анализом определяли содержание монооксида железа, а прочность окатышей – раздавливанием на сопротивление сжатию.

Исследовали изменение основных параметров неизотермического нагрева окатышей: скорость нагрева  $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{мин}}$ : 50, 100, 150, 200; температурные интервалы: 0-1250°C, 0-1300°C, 0-1350°C; выдержка при максимальной температуре в интервале-мин: 0, 5, 10 в атмосфере воздуха. Степень окисления и степень диссоциации определяли по потере массы CO<sub>2</sub>, и увеличению массы O<sub>2</sub>-отнесенных к максимально возможному количеству CO<sub>2</sub> при диссоциации



кальцита и к максимальному количеству кислорода для полного окисления монооксида железа.

При обжиге офлюсованных окатышей, начиная от температуры 750°C одновременно с окислением протекает процесс диссоциации карбоната кальция. Расчеты показывают, что потеря массы за счет диссоциации меньше расчетной на 10-35%, что свидетельствует об одновременном протекании этих двух процессов. Очевидно, уровень развития процесса окисления к началу диссоциации кальция определяет продолжительность этих процессов. В свою очередь степень окисленности в изотермическом режиме в значительной степени зависит от скорости нагрева.

Результаты исследования процессов окисления и декарбонизации приведены на рис. 8.8. При нагреве окатышей со скоростью  $50 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{мин}}$  процессы массообмена получают развитие в интервале температур 350-400°C. Окисление магнетита протекает до температуры 650-700°C и прекращается с развитием процесса декарбонизации. Степень окисления составляет около 70%. Декарбонизация начинается при температуре 650-700°C и заканчивается при температуре 1000°C, при степени декарбонизации 92,3%. При этой скорости нагрева увеличение температуры обжига до 1350°C и выдержка при ней не повышает степень окисления.

При скорости нагрева  $100 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{мин}}$  степень окисления достигает 70% при температуре 700-750°C вместе началом диссоциации кальцита, которая заканчивается при температуре 1100°C и степени диссоциации 85,5%. Выдержка при температуре 1350°C увеличивает степень окисления на 2,2%.

При скоростях нагрева 150 и  $200 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{мин}}$  степень окисления магнетита до начала диссоциации карбонатов составляет 20-25% при температуре 800°C. Процесс декарбонизации заканчивается при температуре 1100°C, а степень окисления в интервале температур-1100°C-1350°C возрастает до 45-55%.

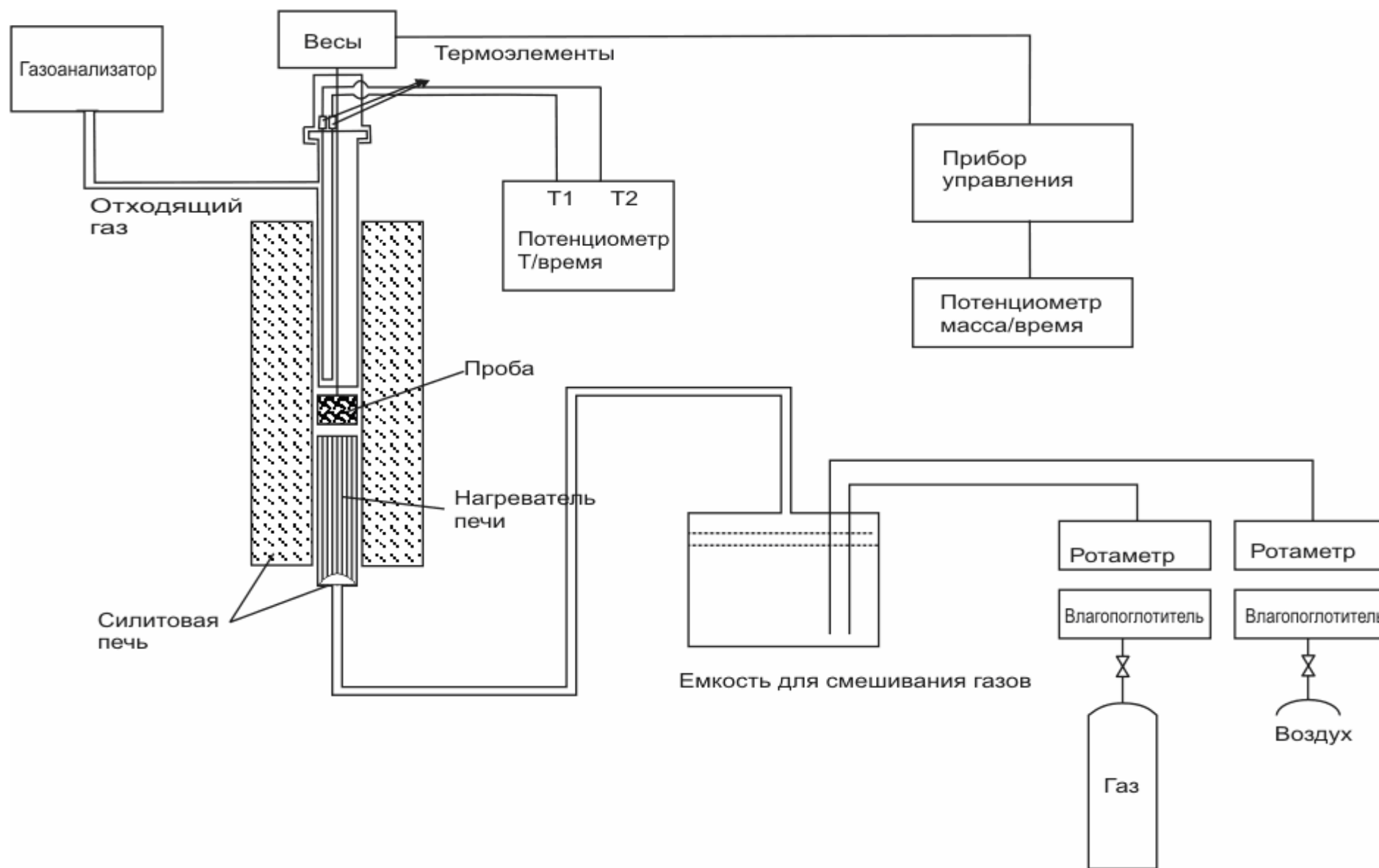


Рис. 8.7 - Схема термогравиметрической установки

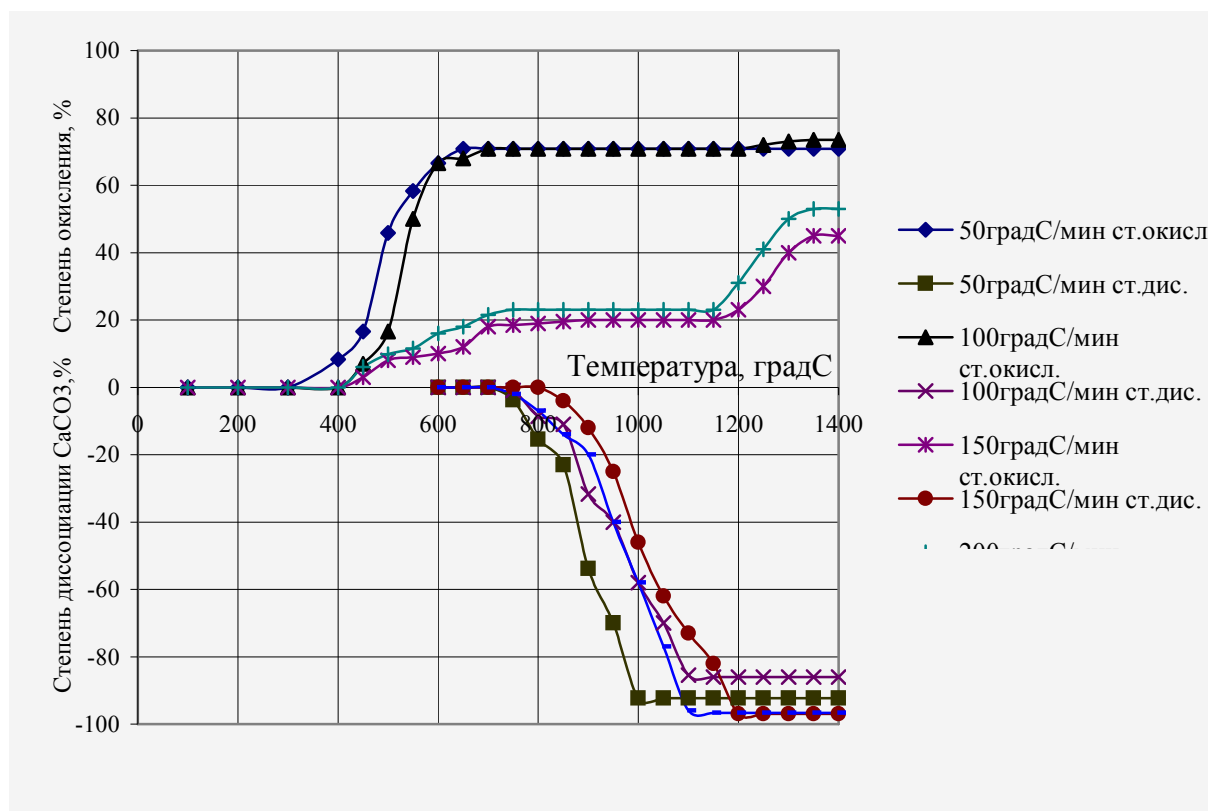


Рис. 8.8 - Кинетика окисления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и диссоциации  $\text{CaCO}_3$  в неізотермическом режиме

Закономерности процесса окисления в высокотемпературной области зависят уже от развития химических реакций, разовых превращений и характеристики концентрата и характеризуются замедлением процесса окисления.

Торможения процесса окисления связано как с диффузионными затруднениями, возникшими в результате блокировки поверхности зерен магнетита гематитом и ферритами кальция, так и уменьшением количества остаточного магнетита.

При увеличении температуры степень окисления снижается, появляется монооксид железа в результате диссоциации гематита.

В случае обдува окатыша из магнетитового концентрата кислородсодержащим теплоносителем процесс окисления включает три последовательно протекающих стадии: внешнюю диффузию, внутреннюю диффузию и кристаллохимическую реакцию.

Первая стадия определяет скорость массопереноса между ядром газового потока и поверхностью твердого тела. В соответствии с пленочной теорией

около твердого тела существует прилегающий газовый слой, через который перенос осуществляется по законам молекулярной диффузии. За границами этого слоя газовый поток имеет постоянную среднюю концентрацию диффундирующего вещества. Толщина прилегающего слоя со стороны газового потока минимальна, а с противоположной стороны - максимальная. Для удобства расчетов толщина прилегающего слоя принимается одинаковой ( $\delta$ ), которая обеспечивает реальную интенсивность переноса газа ( $\pi$ ). В этом случае закон Фика принимает вид:

$$V_{D_{e4}} = -D_{1,2} \cdot 4\pi r_0^2 \cdot \frac{c_0 - c^2}{\sigma} = \kappa_2 4\pi \cdot r_0^2 \cdot (c^2 - c_0) \quad (8.11)$$

где  $c^0$  - концентрация газа на внешней окатыша, моль/м<sup>3</sup>;  $c^r$  - средняя концентрация диффундирующего реагента, моль/м<sup>3</sup>;  $\kappa_r = D_{1,2} / \delta$  - константа массоотдачи, м/с; индексами 1,2 - обозначены кислород и азот, <sub>вн</sub> - внешняя стадия; константа массоотдачи -  $\kappa_r$  связана через число Шервуда (Sh) с важнейшими характеристиками газового потока, который омывает окатыш приведенного диаметра d.

Поскольку слой твердых продуктов реакции непрерывно увеличивается в ходе процесса, увеличивается также сопротивление переносу газов через него. Если принять, что границей, разделяющей фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет какая либо поверхность, эквидистантно расположенная от внешней поверхности окатыша, то обозначив ( $r_i$  - радиус) расстояние ее до центра окатыша, а  $c_i$  - концентрацию кислорода на этой поверхности, то

$$V_{D_{\text{вн}}} = D_e \cdot 4\pi r_0 r_i \cdot \frac{c^0 - c_i}{r_0 - r_i} \quad (8.12)$$

Для стадии химической реакции:

$$V_{x.p} = \kappa_1 \cdot 4\pi r_i^2 (c - c^*) \quad (8.13)$$

Выразим степень окисления магнетита через текущий радиус реакционной поверхности  $r_i$ , где масса рассчитывается через объем и плотность

$\rho_{Fe_3O_4}$

$$w = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho_{Fe_3O_4} - \frac{4}{3}\pi r_i^3 \rho_{Fe_3O_4}}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho_{Fe_3O_4}} = \frac{r_0^3 - r_i^3}{r_0^3} = 1 - \left( \frac{r_i^3}{r_0^3} \right) \quad (8.14)$$

Отсюда:

$$r_i = r_0(1-w)^{1/3}; \quad r_i^2 = r_0^2(1-w)^{2/3}; \quad r_i^3 = r_0^3(1-w) \quad (8.15)$$

Выразим скорость  $V$  как текущую массу вещества от времени, моль/с.

Изменения массы вещества от времени (моль/с) запишется уравнением:

$$v = \frac{dm_i}{dt} = \frac{d\left(\frac{4}{3}\pi r_i^3 \rho_{Fe_3O_4}\right)}{dt} = \frac{4}{3}\pi \rho_{Fe_3O_4} \frac{d(r_i^3)}{dt} = \frac{4}{3}\pi \rho_{Fe_3O_4} r_0^3 \frac{dw}{dt} \quad (8.16)$$

где

$$\frac{dw}{dt} = \frac{3(c^r - c^*)}{r_0 \cdot \rho_{Fe_3O_4} \frac{1}{K_r} + \frac{r_0}{D_{e,1,2}} \left( \frac{1}{(1-w)^{1/3}} - 1 \right) + \frac{1}{K_1(1-w)^{2/3}}}, [c^{-1}] \quad (8.17)$$

Это уравнение показывает зависимость скорости процесса от степени окисления. Скорость химической реакции гетерогенного процесса описывается уравнением  $V = k_1 (c - c^*)$  при установившемся процессе и образовании слоя продуктов реакции. Процесс начинается с образования зародышей новой фазы, которая имеет поверхность раздела с исходной фазой. Зародыши новой фазы возникают в местах наибольших отклонений структуры исходной фазы – трещин, дислокаций, включений и др. На поверхности раздела происходит локализация процесса перестройки фаз, который сопровождается химической реакцией. Рост зародышей увеличивает поверхность раздела, что делает реакцию автокаталитической, этой же гетерогенные процессы относятся к классу топохимических и включают три периода: инкубационный, автокаталитический и период обобщенного фронта реакции после соединения поверхностей зародышей.

Интенсивное разложение карбонатов в интервале температур 700-1100°C понижает окислительный потенциал газовой фазы, что препятствует окислению магнетита. Диссоциация известняка протекает в окатыше, если содержание  $CO_2$  не запрещает процесс по термодинамическим условиям.

Уравнение скорости диссоциации  $CaCO_3$  по реакции ( $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ ) получается из системы уравнений, включающих: скорость переноса  $CO_2$  в приведенной пленке, скорость диффузии  $CO_2$  через первую зону скорость диффузии  $CO_2$  через продукты диссоциации.

Исходя из условия равенства скоростей последовательных звеньев установившегося процесса скорость процесса диссоциации может быть представлена, как производная массы  $\text{CO}_2$  по времени:

$$v = -\frac{dm_{\text{CO}_2}}{d\tau} = -d\left[\frac{4}{3}\pi(R_1^3 - R_{i,r}^3) \cdot \rho_{\text{CO}_2}\right] \quad (8.18)$$

Из анализа кинетических кривых следует, что повышение скорости нагрева уменьшает степень окисления в зоне умеренных температур и сдвигает процесс окисления в зону высоких температур, при которых он резко замедляется вследствие изменения структуры окатыша.

На рис. 8.9 приведены расчетные данные, выполненные по математической модели для слоевого обжига окатышей, а на рис. 8.10 – экспериментальные данные по нагреву офлюсованного окатыша в атмосфере воздуха. Видно, что с началом диссоциации известняка в окатыше степень окисления магнетита уменьшается, что связано с понижением концентрации кислорода в результате выделения  $\text{CO}_2$ .

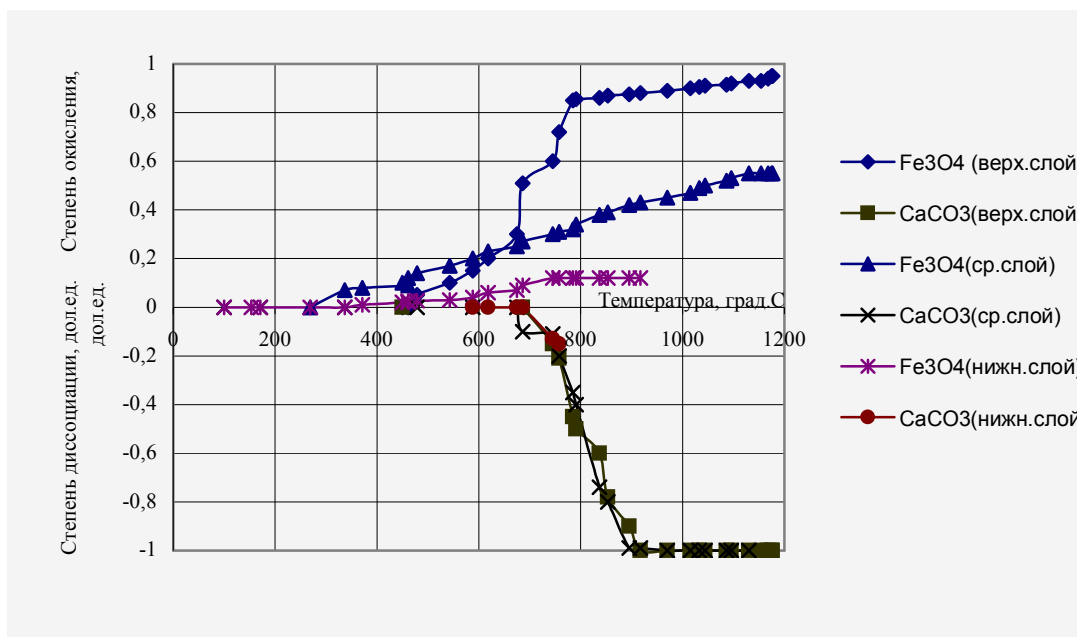


Рис. 8.9 - Кинетика окисления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и диссоциации  $\text{CaCO}_3$  в неізотермічному режимі (расчетные данные по модели)

Для офлюсованных и неофлюсованных окатышей при достижении температур более  $1200^\circ\text{C}$  возможно образование железосиликатных расплавов в структуре окатышей, в результате чего они имеют низкую степень окисления.

Так, степень окисления фаялита при температуре 1300°C составляет около 30% при выдержке 40 мин. (рис. 8.11) Влияние скорости нагрева на изменение протекающих совместно процессов диссоциации и окисления приведены на рис. 8.12 и 8.13.

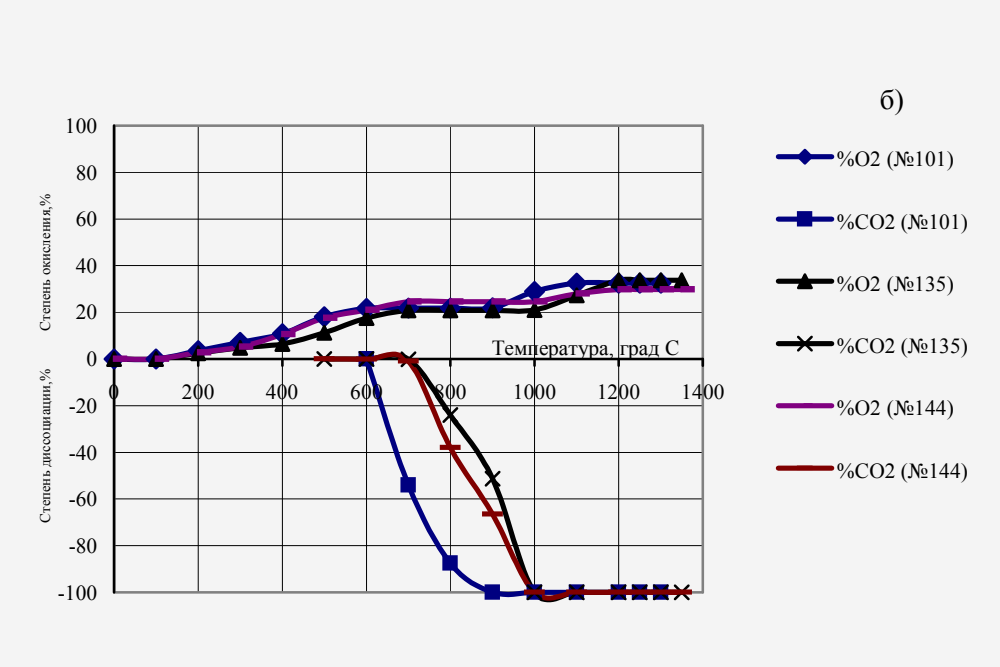


Рис. 8.10 - Экспериментальные данные по совместному окислению и диссоциации в офлюсованном магнетитовом окатыше

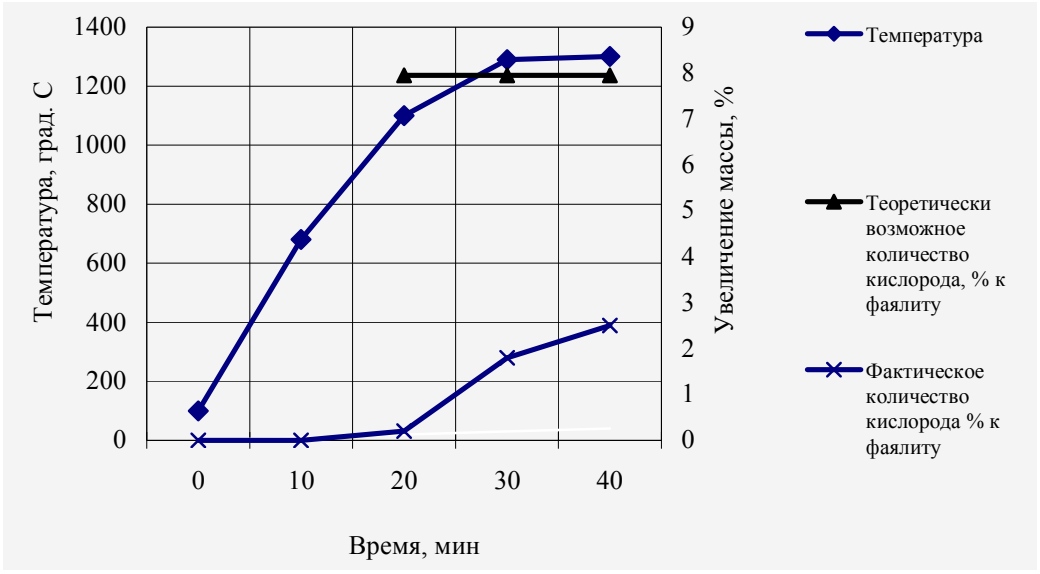


Рис. 8.11 - Количество кислорода, идущего на окисление монооксида железа в фаялите

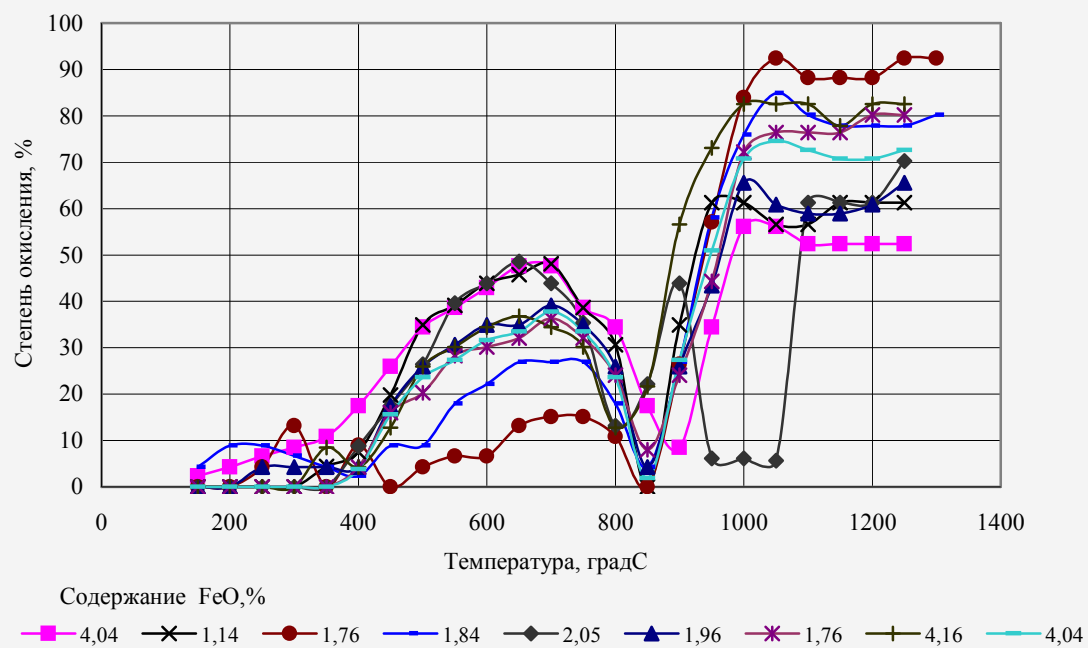


Рис. 8.12 - Кинетика окисления при скорости нагрева 50°C / мин

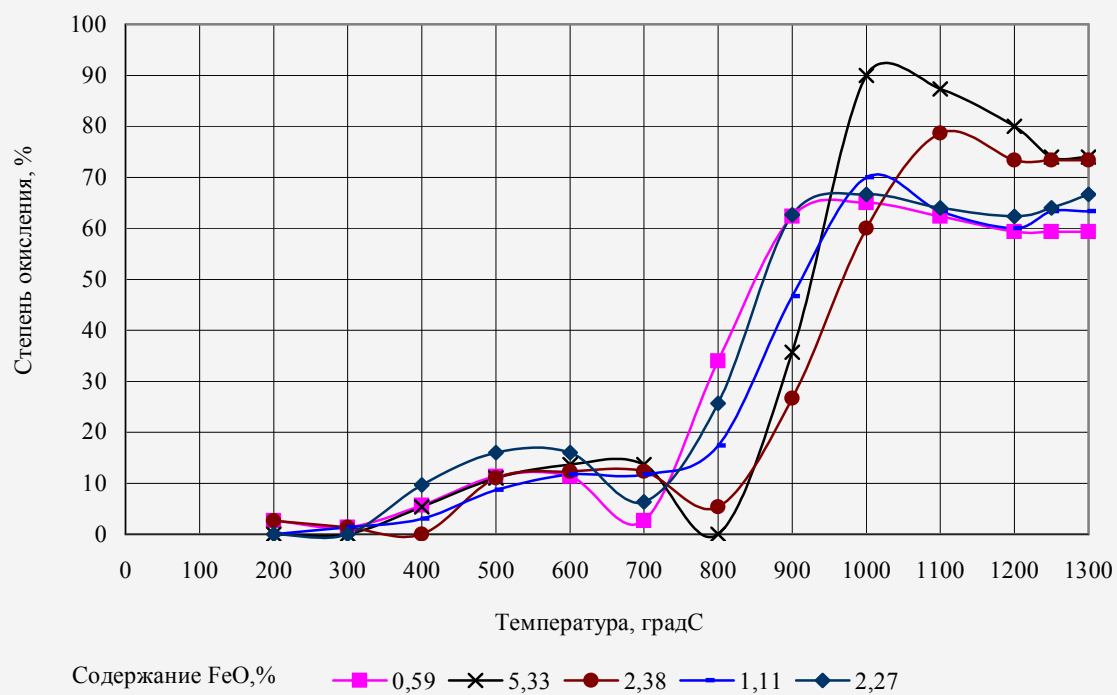
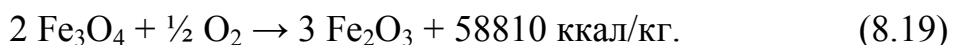


Рис. 8.13 - Кинетика окисления при скорости нагрева 100°C / мин



### 8.4.3 Особенности процессов окисления оксидов железа при обжиге окатышей

Распространенность в природе магнетитовых руд, а также высокие технико-экономические показатели магнитных способов обогащения привели к тому, что в основном окатыши изготавливают из магнетитовых концентратов. При окислительном упрочняющем обжиге имеет место окисление магнетита до гематита. Этот процесс имеет немаловажное значение для свойств конечного продукта. Своевременное завершение процесса окисления, активность свежееобразованной окиси железа обуславливают рост скорости спекания частиц, получение малопористой плотной текстуры, отсутствие двухзонной гематит-магнетитовой структуры и напряжений. Превращение магнетита в гематит сопровождается заметным выделением теплоты



Современная точка зрения на процесс окисления сводится к тому, что он есть последовательность ряда стадий:

1. Реакции на границе фаз: а) диссоциация молекул газа и хемосорбция атомов на поверхности; б) внедрение хемосорбированных ионов путем непосредственного проникновения в решетку; в) собственно реакция между ионами кислорода и оксидом.

2. Образование кристаллических зародышей.

3. Обусловленная градиентом химического потенциала диффузия катионов и анионов или взаимная диффузия тех и иных в противоположных направлениях через слой покрытия:

- а) по дефектам кристаллической решетки покрытия;
- б) по границам зерен и через поры.

В процессе обжига окатышей стремятся к максимальному окислению магнетита, что обеспечивает необходимые металлургические свойства окатышей. Содержание монооксида железа в товарных окатышах составляет не более 2,0 %.

Механизм окисления окатышей формулируется следующим образом. Свободный кислород, находящийся в газе-теплоносителе, в результате конвективной диффузии переносится к поверхности окатыша. Далее путем молекулярного и молярного переносов (диффузионным и эффузионным путями) кислород транспортируется к поверхности окисления, где и вступает в химическую реакцию с зернами магнетита. Реакция окисления магнетита

обратимая. Направление реакции зависит от избыточной концентрации кислорода у поверхности окисления. Равновесная объемная концентрация кислорода определяется упругостью диссоциации гематита и зависит от температуры.

В практических условиях содержание кислорода в газе-теплоносителе составляет 10-15 %. При температуре  $t \leq 1300$  °С равновесная концентрация кислорода в оксиде железа значительно ниже содержания кислорода в газе теплоносителе. Поэтому при обжиге окатышей из магнетитовых концентратов при температурах 1260-1300 °С диссоциация гематита не происходит.

Химическим анализом обычно определяют закись железа (FeO), т.е.



Согласно этому уравнению получаем, что расход кислорода на окисление 1 кг FeO составляет 1/9 кг.

В каждом отдельном окатыше окисление магнетита при высоких температурах сопровождается перемещением реакционной поверхности окисления от периферии к центру.

Баланс кислорода при перемещении реакционной поверхности в окатыше на величину  $dr_p$  можно выразить в следующем виде:

$$-1/9\rho_M g_{\text{FeO}}^H \cdot dr_p = 1,429\kappa C(r_p) \cdot d\tau, \quad (8.21)$$

где  $g_{\text{FeO}}^H$  – содержание закиси железа в необожжённых окатышах;

$C(r_p)$  – избыточная объемная концентрация кислорода на реакционной поверхности;

$1,429$  – плотность кислорода при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>;

$\kappa$  – кажущаяся константа скорости реакции.

Из этого уравнения получаем выражение для скорости перемещения реакционной поверхности:

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{9 \times 1,429\kappa}{\rho_M g_{\text{FeO}}^H} \cdot C(r_p). \quad (8.22)$$

Связь между величиной радиуса неокисленной зоны окатыша, параметрами теплообмена и материала и продолжительностью процесса описывается следующими уравнениями:

$$\frac{1}{2}\left(1 - \frac{r_p^2}{R^2}\right) - \frac{1}{3}\left(1 - \frac{r_p^3}{R^3}\right) = \frac{12,861 \cdot D \cdot C_0 \cdot \tau}{\rho_M \cdot g_{\text{FeO}}^H \cdot R^2}, \quad (8.23)$$

где  $C_0$  – избыточная концентрация кислорода в газе-теплоносителе;

$R$  – радиус окатыша;

$D$  – коэффициент диффузии;

$\rho_M$  – удельная масса материала;

$r_P$  – радиус реакционной поверхности.

Транспортирование кислорода через слой гематита осуществляется путем диффузионного и эффузионного переносов. Поэтому величина коэффициента диффузии в уравнениях является результирующей (эффективной). Величина эффективного коэффициента диффузии зависит от многих факторов: температуры, состава газа, пористости, удельной поверхности пор.

При расчётах удобно пользоваться не величиной  $r_P$ , а степенью окисления окатышей ( $\psi$ ):

$$\psi = 1 - \left( \frac{r_P}{R} \right)^3. \quad (8.24)$$

Исходя из баланса кислорода и железа в окатышах величину  $\psi$  можно представить в следующем виде:

$$\psi = 1 - \frac{g_{FeO}}{g_{FeO}^H} \cdot \frac{g_{Fe}^H}{g_{Fe}}, \quad (8.25)$$

где  $g_{Fe}$  и  $g_{FeO}$  – содержание общего железа и его закиси в фиксированный момент времени окисления  $\tau$ ;  
 $g_{Fe}^H$  – начальное содержание железа в окатышах.

Подставляя вместо  $\frac{r_P}{R}$  величину  $\psi$  получим:

$$\frac{1}{2} [1 - (1 - \psi)^{2/3}] - \frac{1}{3} \psi = \frac{12,861 \cdot D \cdot C_0 \cdot \tau}{\rho_M \cdot g_{FeO}^H \cdot R^2}. \quad (8.26)$$

Этим уравнением описывается кинетика окисления железорудных окатышей. Используя его, можно определить величины эффективного коэффициента диффузии кислорода в окатышах в зависимости от температуры в различные моменты обжига.

Зависимость эффективного коэффициента диффузии кислорода в окатышах диаметром 14 мм от температуры выглядит следующим образом. Величина эффективного коэффициента диффузии изменяется от  $0,5 \cdot 10^{-6}$  до  $3,2 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Также существует две области протекания реакции окисления магнетита в окатышах. При температуре менее 1180-1200 °С увеличение температуры приводит к возрастанию величины коэффициента диффузии, а

при больших температурах к его уменьшению. Это может быть объяснено частичным оплавлением окатышей с поверхности и закупоркой пор.

Полученные по результатам опытов значения коэффициентов диффузии позволяют с использованием основного уравнения рассчитывать время, необходимое для окисления окатышей до заданной величины в зависимости от условий обжига и параметров окатышей.

При обжиге окатышей начало окисления зафиксировано для высокой скорости нагрева (200 град/мин) при 500—530°C, а для медленного нагрева (80 град/мин) — при 280—300°C.

Максимальная скорость окисления магнетита для неофлюсованных окатышей оказалась несколько меньшей, чем для офлюсованных, что связывается с повышенной пористостью последних после выделения углекислоты флюса:

Основность окатышей.....	0	1,2
Скорости окисления, $\cdot 10^{-3}$ л O <sub>2</sub> /(мин·г), при нагреве:		
быстром.....	3,25	5,7
медленном.....	2,6	3,25

Температура, соответствующая максимуму скорости окисления для быстрого нагрева, составила 1130-1150 °C, для медленного 900-1000 °C. Время полного окисления, независимо от скорости нагрева, равнялось 19-22 мин.

Установлено, что выделение углекислоты не приводит к замедлению процесса окисления магнетита.

С ростом температуры обжига степень окисления падает, что также объясняется ролью расплава (рис. 8.14).

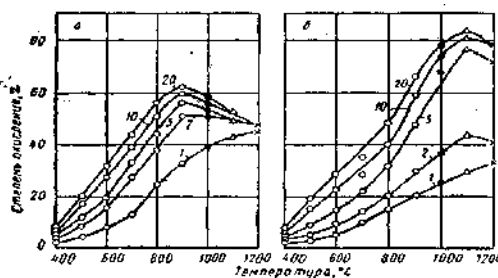


Рис. 8.14 - Изменение степени окисления окатышей с ростом температуры: а – в токе кислорода; б – в токе воздуха; цифры у кривых – время обжига, мин

Как и следует из общей теории окисления, на скорость окисления магнетитовых окатышей большое влияние оказывает концентрация кислорода в газовой фазе. Эта зависимость приведена на рис. 8.15 для концентраций кислорода в газовой фазе от 3 до 12,5 %, что соответствует 8-14 % кислорода в газе в зонах подогрева и 3-8 % в зоне обжига. Данные свидетельствуют о том, что увеличение содержания кислорода в газовой фазе может существенно повысить как скорость окисления, так и конечную степень окисления, что положительно скажется на металлургических свойствах окатышей.

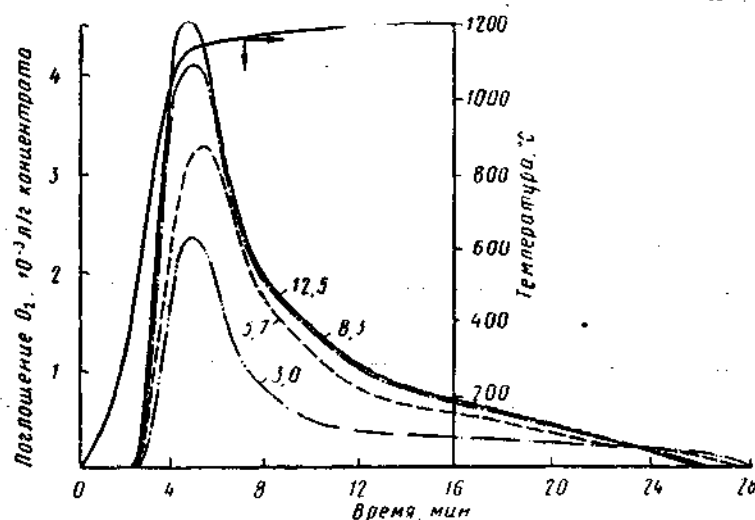


Рис. 8.15 - Изменение скорости поглощения кислорода из газовой фазы окатышами основностью 1,2. Цифры у кривых – концентрация кислорода, %

При температурах 900-1000  $^{\circ}\text{C}$  прочность окатышей увеличивается за счёт степени окисления магнетита, но остаётся недостаточной для последующего металлургического передела.

Влияние окисления на процесс упрочнения окатышей проявляется в том, что свежеполученный гематит является весьма активным материалом, благодаря чему интенсифицируются спекание зерен гематита и твердофазные реакции с участием извести.

Завершение окисления означает получение равномерной структуры во всем объеме окатышей. Наличие неокисленного ядра сопровождается появлением концентрических трещин между гематитовой периферией и магнетитовым центром, являющихся причиной снижения прочности окатышей.

## 8.5 Твердофазные реакции при обжиге окатышей

В процессе нагрева и обжига окатышей заметное развитие приобретают химические реакции между твердыми компонентами окатышей. Эти реакции определенным образом влияют на протекание процессов упрочнения окатышей.

Важными особенностями протекания твердофазных реакций при нагреве окатышей являются, во-первых, малые размеры частиц материалов (как правило, меньше 50-70 мкм), во-вторых, неизменность их взаимного расположения вплоть до образования жидких продуктов. Поэтому в окатышах создаётся значительная поверхность контакта между оксидами железа и пустой породы, что обуславливает интенсификацию реакций между ними в соответствии с термодинамическими и кинематическими закономерностями. Так количество соединений в твёрдой фазе зависит от числа контактов между частицами.

При обжиге окатышей в интервале температур твёрдофазного спекания взаимодействуют между собой известь ( $\text{CaO}$ ), кремнезём ( $\text{SiO}_2$ ) и оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Первичными продуктами простых твердофазных реакций между  $\text{CaO}$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO}$  -  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  (в нейтральной или восстановительной атмосфере) являются:  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Температура начала взаимодействия в этих системах для равновесных условий находится в интервале 550-950 °C. При повышении температуры обжига в пределах твёрдофазного спекания образуются три феррита кальция:  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . В восстановительных условиях, а также при взаимодействии извести с магнетитом в инертной газовой среде образуется одна ферритная фаза, определяемая как  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Последовательность фазовых превращений при спекании смеси состава  $\text{CaO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  была изучена в газовых средах, соответствующих переходу гематита в магнетит.

Исходными материалами для смеси служили химически чистый оксид железа и оксид кальция (прокаленный до 1000 °C и взвешенный в горячем состоянии). Смесь, спрессованную в брикеты, подвергали линейному нагреву до 1200 °C со скоростью 400 град/ч. Результаты опытов представлены на рис. 8.16.

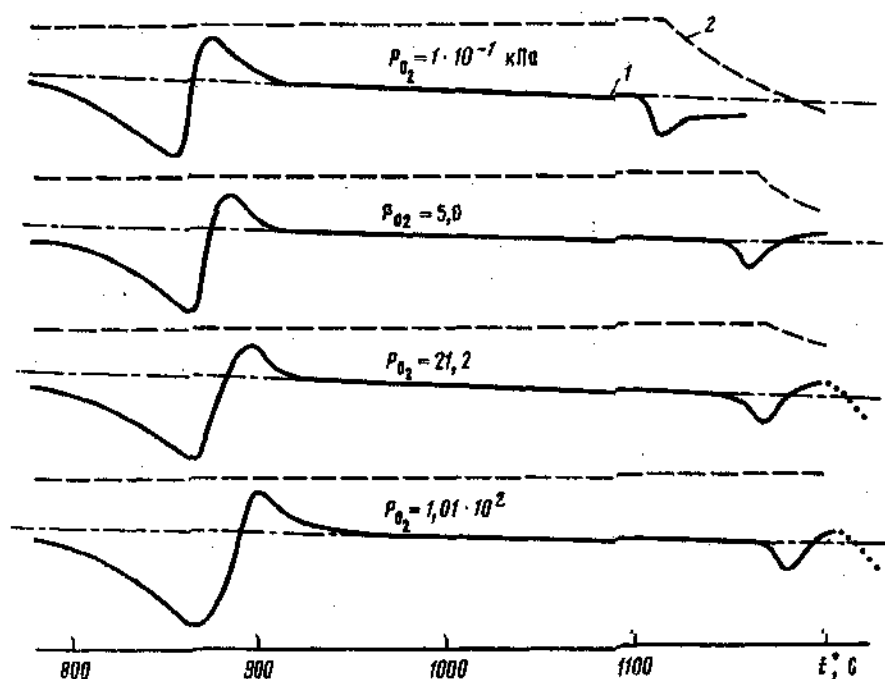


Рис. 8.16 - Термические эффекты реакций (1) и потери массы (2) в процессе линейного нагрева (400 град/ч) шихты состава  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  в атмосфере с различным содержанием кислорода (по М.С. Модель, В.Я. Лядовой)

Из рассмотрения дифференциально-термических кривых видно, что при различном  $P_{\text{O}_2}$  первым продуктом реакций ферритообразования является однокальциевый феррит, который образуется при температуре 890-900 °С, более высокой, чем в равновесных условиях. Формирование однокальцевого феррита, сопровождающееся сильным экзотермическим эффектом, проходит полностью во всем объеме образца при температуре 900 °С за 2 ч. Появление полукальцевого феррита в атмосфере кислорода на дифференциально-термической кривой отмечено эндотермическим эффектом при температуре 1180 °С. При нагреве до 1200 °С потери массы в образце не зафиксировано, что подтверждает образование этой фазы в двойной системе  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  в отсутствие двухвалентного железа.

Дальнейшее изменение содержания кислорода в газовой фазе ( $P_{\text{O}_2} = (21,1 \pm 1) \cdot 10^{-1}$  кПа) влияет на температуру образования, термическую диссоциацию (потерю массы) и состав тройных ферритов  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (CFF') вследствие обогащения их двухвалентным железом. Так, уже при обжиге на воздухе температура образования CFF'-фаз понижается до 1170 °С, потеря

массы составляет  $\sim 0,1\%$  мас., а содержание FeO  $\sim 0,5\%$  мас. При снижении  $P_{O_2}$  от 21,21 до 5,0 кПа температура образования CFF'-фазы равна  $1160^\circ\text{C}$ , потеря массы 0,3-0,5 % мас., а содержание FeO составляет  $\sim 3,5-4,3\%$  мас. В атмосфере очищенного гелия ( $P_{O_2}=1\cdot 10^{-2}$  кПа) реакция смещается в сторону образования кальцийсодержащего магнетита ( $\text{CaO} \sim 5\%$  мас.) и двукальциевого феррита.

Таким образом, устойчивая кристаллизация твердых растворов CFF'-ферритов соответствует уровню парциального давления  $P_{O_2} = 5\div 10^{-1}$  кПа. Однако реакция образования CFF'-кальциевых ферритов, интенсивно протекающая при парциальном давлении кислорода, отвечающем области перехода от гематита к магнетиту, несмотря на кажущуюся возможность ее реализации, практически неосуществима в промышленных окатышах, состоящих из разнородных по составу компонентов. В многочисленных пробах таких окатышей, ферриты, не содержащие примесей кремния и алюминия, не были обнаружены. Это связано с тем, что в любом спекаемом реакционноспособном объеме окатыша практически всегда присутствуют кремний, глинозем, магнезия и другие оксиды, которые становятся участниками образования силико- или алюмосиликоферритов, препятствуя тем самым образованию беспримесных кальциевых ферритов CFF'.

В работах М.С. Модель и Н.В. Чугуновой установлен факт существования новой фазы – силикоферрита кальция –  $(7\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 14\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{CaO}\cdot 0,3\text{FeO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  – CFS-фазы).

На кривых нагрева после низкотемпературных эффектов (удаление влаги  $100-120^\circ\text{C}$ , разложение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  –  $400-450^\circ\text{C}$ ) при температуре  $860-870^\circ\text{C}$  отмечен эндотермический эффект разложения  $\text{CaCO}_3$ , а при  $890-900^\circ\text{C}$  – эндотермический эффект образования однокальциевого феррита (рис. 8.17).

После образования однокальциевого феррита на всех кривых (полученных в атмосфере с различным содержанием кислорода) при температуре  $960-970^\circ\text{C}$  зафиксирован термический эффект образования силикоферрита кальция. Этот эффект не сопровождался потерей массы образцов, что косвенно свидетельствует об отсутствии двухвалентного железа в составе силикоферрита. При дальнейшем нагреве образцов в атмосфере кислорода до  $1200^\circ\text{C}$  после эффекта, соответствующего появлению



силикоферрита, новые эффекты отсутствовали, а закаленный с этой температуры образец состоял преимущественно из силикоферрита с единичными зернами гематита и небольшими прорастаниями однокальцевого феррита. При спекании в атмосфере воздуха отмечена та же последовательность реакций фазообразования, но с менее интенсивным формированием силикоферрита (количество остаточного гематита и однокальцевого феррита оказалось большим по сравнению с образцом). Одновременно был осуществлен изотермический отжиг брикетов в интервале температур от 1000 до 1200 °С, показавший, что на воздухе и в атмосфере кислорода процесс образования силикоферрита наиболее интенсивно протекает при 1160-1200 °С.

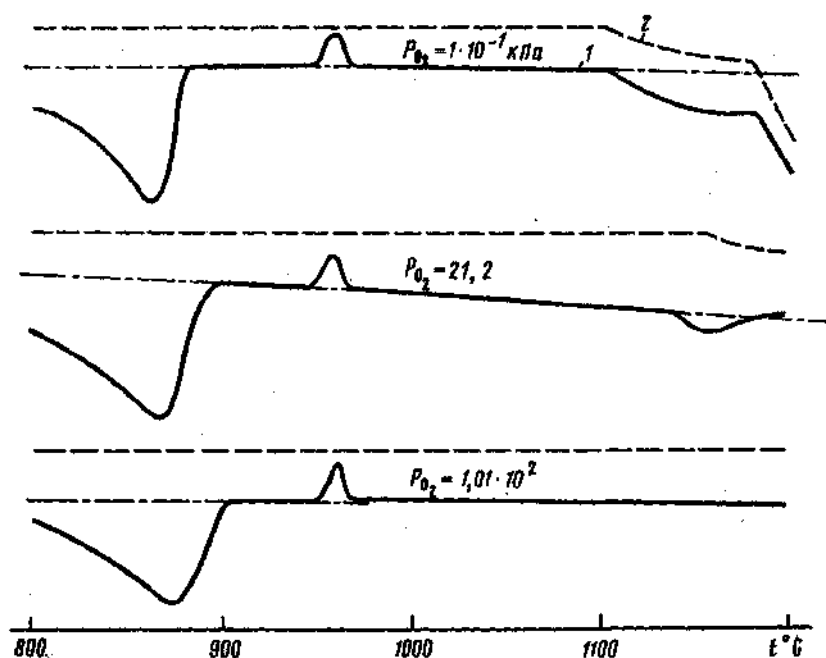


Рис. 8.17 - Термические эффекты реакций (1) и потери массы (2) в процессе линейного нагрева (400 град/ч) шихты состава  $7\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 14\text{Fe}_2\text{O}_3$  в атмосфере с различным содержанием кислорода

Изучение процесса образования силикоферрита в реальном железорудном сырье было приведено для окатышей из концентрата Криворожского Северного горно-обогатительного комбината (СевГОК). Проследили взаимосвязь двух основных реакций с участием кремнезема на ферритной и силикатной основах.

В процессе твердофазных реакций связка волластонитового состава ( $\text{CaSiO}_3$ ) формировалась не только вокруг крупных зерен кварца, но также в большей части объема окатыша. В меньшем (по площади) количестве участков наблюдалась связка из силикоферрита. Таким образом, в исследованных окатышах с 12 % мас.  $\text{SiO}_2$  при обжиге до 1170 °С одновременно формировались два типа кремнийсодержащих связок, состоящих из силикоферрита и волластонита. Переход от твердофазного к жидкофазному спеканию в этих окатышах начинался с появления микрорасплавов при температуре 1204 °С в объемах, соответствующих составу эвтектики волластонит - тридимит - гематит системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ .

При уменьшении содержания кремнезема в концентрате с 12 % до 8,9 % при температурах 1170-1180 °С формировалась связка из силикоферрита, а появление расплава при температуре 1190-1200 °С в области тройной эвтектики (однокальциевый феррит – двукальциевый силикат – гематит соответственно %  $\text{CaO} - 26$ ;  $\text{SiO}_2 - 7$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 76$ ).

Таким образом, силикоферрит кальция  $\text{CaO} \cdot 0,3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  (CFS-фаза), существующий в интервале температур 970-1250 °С, в процессе окислительного обжига полностью офлюсованных ( $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0 \div 1,2$ ) окатышей из концентратов с кварцевой пустой породой образуется после разложения известняка на основе однокальциевого феррита. Максимальное развитие твердофазная реакция образования CFS получает при 1160-1190 °С. При более высокой температуре CFS постепенно переходит в микрорасплавы, образующиеся в области эвтектик на основе силикатов при 1204 °С и ферритов - при 1192 °С. При температуре, превышающей 1250 °С, в результате выравнивания состава расплава и растворения в нем неусвоенного кварца основность этого расплава становится практически равной общей основности окатышей.

В соответствии с местоположением фигуративной точки этого расплава в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  процесс его кристаллизации происходит в области волластонита и близлежащих эвтектик с его участием, что приводит к формированию в готовых окатышах с основностью 1,0-1,2 связки из кристаллов волластонита и мелкими прорастаниями гематита по их границам. Такая связка не способна предохранить окатыши от разупрочнения в процессе восстановительно-тепловой обработки. Связка из силикоферрита, сохраняющаяся в структуре окатышей, обожженных при температуре ниже

1200 °C, также характеризуется низкой прочностью при восстановлении, так как процесс восстановления CFS сопровождается его разложением на магнетит (или вюстит) и эвтектики, содержащие двукальциевый силикат, вызывающий разрыхление и саморазрушение спеков.

## **8.6 Формирование прочности окатышей**

Структура окатыша формируется при их тепловой обработке на тележках обжиговой машины. Основными технологическими факторами, влияющими на структуру окатышей, являются: уровень температуры в зонах обжиговой машины, время и скорости нагрева и охлаждения, состав газовой фазы.

При обжиге окатышей из магнетитового концентрата четыре типа связей обеспечивают повышение их прочности. Это окисление магнетита (температура выше 200 °C), рекристаллизация зерен магнетита (температура выше 900 °C), рекристаллизация зерен гематита (температура выше 1100 °C) и образовании расплава и его кристаллизации.

Количественная оценка роста зерен гематита в окатышах (лабораторных и промышленных, офлюсованных и неофлюсованных) (Ю.С. Юсфин) показала, что рекристаллизация происходит в незначительной мере, рост размера зерен слабо влияет на прочность окатышей. Процессом, который определяет прочность окатышей, является спекание зерен: увеличение прочности осуществляется за счет образования и роста площади контактов между частичками, шлаковой связки и уменьшение пористости.

Температурно-временные условия обжига железорудных окатышей являются основным фактором, определяющим качество готового продукта. Важнейшими из этих условий являются уровень температуры обжига, а также скорость нагрева и охлаждения окатышей. Температура в большей мере, чем остальные факторы, интенсифицирует процесс спекания. Предельное значение последней определяется температурой размягчения и оплавления окатышей. Она должна быть не менее 1280 °C.

При низких температурах твердофазное спекание частиц протекает с недостаточной скоростью, частицы оксидов железа продолжают оставаться структурно обособленными, число контактов невелико. При 1100-1200 °C скорость спекания увеличивается, растет протяженность границ, однако

величина контактов по-прежнему недостаточна. Температура 1200-1250 °С для большинства концентратов являются верхним пределом твердофазного спекания. В оптимальных условиях процесса окатыши должны достигать прочности не менее 200 кГ/окатыш, причем увеличение времени выдержки существенно не увеличивает прочности. Для достижения заданной прочности необходимо образование некоторого количества расплава. Жидкофазное спекание приводит к дальнейшему росту прочности окатышей.

Присутствие расплава значительно интенсифицирует процессы уплотнения и упрочнения окатышей. При этом роль расплава не сводится только к уплотнению окатышей. Изменяется при этом также форма пор, которые приобретают округлую форму, которая обуславливает большую прочность окатышей сравнительно с порами неправильной формы при равных значениях пористости. При этом прочность окатышей по всем показателям становится тем большей, чем более равномерная пористость по размерам.

Состав пустой породы концентрата оказывает решающее влияние на температуру обжига окатышей. При обжиге окатышей из концентратов Михайловского ГОКа образующийся кремнийщелочной расплав в результате плавления зеленой слюды обеспечивает при температуре обжига (около 1200 °С) высокие металлургические свойства окатышей.

#### **8.6.1 Влияние температуры обжига на прочность окатышей и их физическую структуру**

Для выявления общих закономерностей процесса спекания исследовали влияние температуры на изменение прочности окатышей. При этом окатыши получали из шихт обычных и с ферритной смесью.

Результаты исследования прочности окатышей, полученных из концентратов с различным содержанием кремнезема и основностью приведены на рис. 8.18.

При повышении температуры обжига прочность окатышей возрастает независимо от качества концентрата и способа подготовки шихты для получения окатышей. Общей закономерностью изменения прочности обожженных окатышей является их разупрочнение в интервале температур 1220-1250 °С. Снижение прочности окатышей, несмотря на повышение температуры обжига, связано с появлением расплава из продуктов

твердофазных реакций. В связи с этим происходит нарушение структуры, образовавшейся в твёрдой фазе, объем пор увеличивается в этом интервале температур, а прочность окатышей снижается. Дальнейшее повышение температуры увеличивает прочность окатышей.

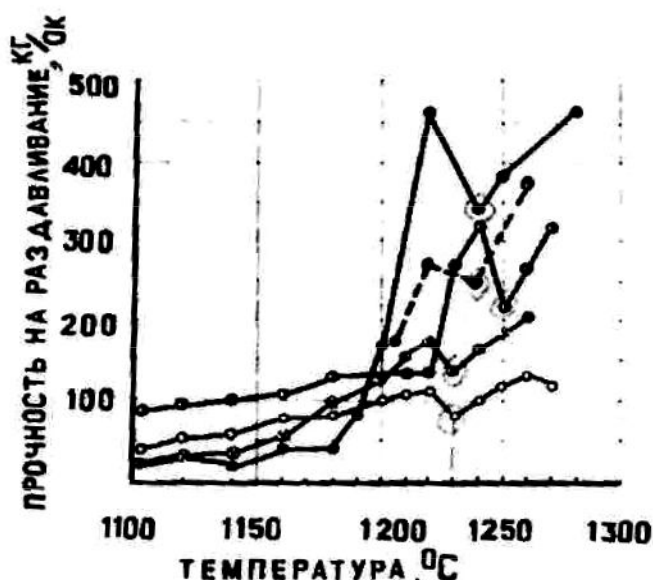


Рис. 8.18 - Влияние температуры на прочность окатышей:

- – 9,5%  $\text{SiO}_2$  в концентрате, основность 1,2;
- – 7,9%  $\text{SiO}_2$  в концентрате, основность 1,8 и содержание  $\text{MgO}$  1,8%;
- ◻ – 7,9%  $\text{SiO}_2$  в концентрате, основность 1,35 и содержание  $\text{MgO}$  2,28%;
- ⊖ – 12,76%  $\text{SiO}_2$  в концентрате, основность 1,2 и 8,5% ферритной смеси;
- ⊖ – 7,0%  $\text{SiO}_2$  в концентрате, основность 1,0

Закономерное изменение прочности окатышей позволяет построить теоретическую кривую изменения прочности окатышей в зависимости от температуры обжига (рис. 8.19).

В интервале температур  $t_A - t_B$  лежит область твердофазного спекания окатышей с максимальной прочностью в точке В. Участок спекания в интервале температур  $t_B - t_C$  с минимумом прочности в точке С – переходный, где происходит некоторое разупрочнение окатышей. Интервал температур  $t_C - t_D$  соответствует жидкофазному спеканию, где происходит наиболее интенсивное уплотнение и окатыши достигают максимальной прочности в точке Д. Дальнейшее увеличение температуры приводит к диссоциации

гематита и в связи с этим, увеличению пористости, что снижает прочность окатышей.

Методом ртутной порометрии исследовали распределение объема пор по радиусам в окатышах подвергнутых окислительному обжигу при температуре 1160-1270 °С. Основные результаты исследования отражены интегральными и дифференциальными порограммами (рис. 8.20, 8.21) и в таблице 8.8.

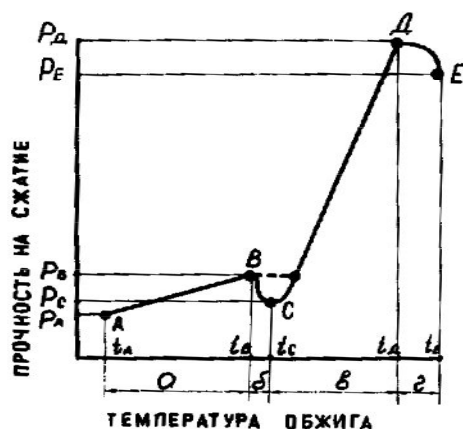


Рис. 8.19 - Характер кривой изменения прочности окатышей в зависимости от температуры: а – ( $t_A - t_B$ ) – участок твердофазного спекания; б – ( $t_B - t_C$ ) – переходной участок; в – ( $t_C - t_D$ ) – участок жидкофазного спекания; г – ( $t_D - t_E$ ) – участок спекания с количеством жидких фаз больше оптимального

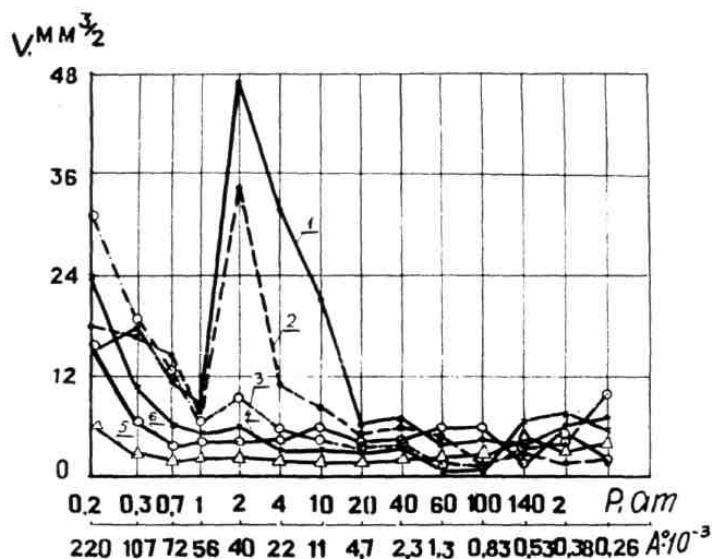


Рис. 8.20 - Распределение объема пор по величине радиуса в зависимости от температуры обжига. Температура обжига: 1 – 1160 °С; 2 – 1200 °С; 3 – 1220 °С; 4 – 1240 °С; 5 – 1250 °С; 6 – 1270 °С

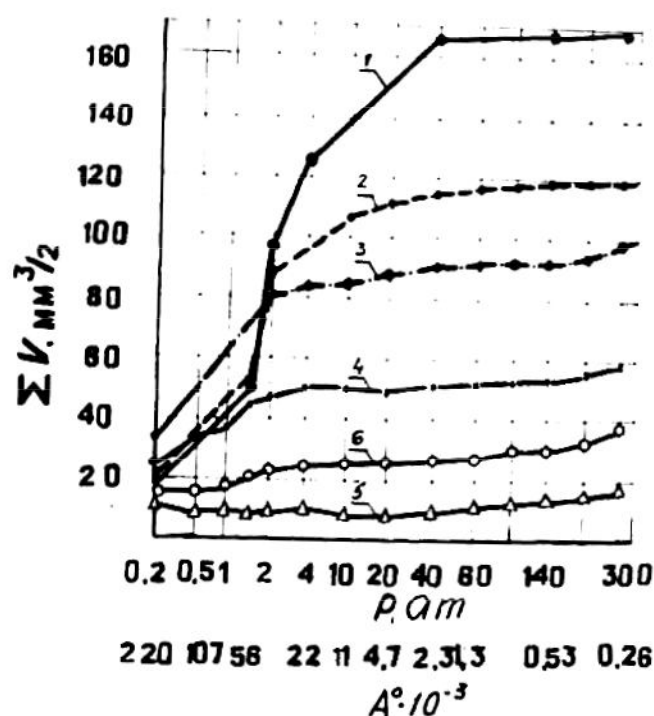


Рис. 8.21 - Изменение суммарного объема пор окатыша в зависимости от температуры обжига. Температура обжига:  
1 – 1160 °C; 2 – 1200 °C; 3 – 1220 °C; 4 – 1240 °C; 5 – 1250 °C; 6 – 1270 °C

Таблица 8.8

Характеристика физической структуры окатышей

t обжига, °C	1160	1200	1210	1220	1230	1240	1250	1260	1270
$V_{1300},$ $\text{мм}^3/\text{Г}$	0,6	0,8	0,7	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	1,0
$R_{\text{max}}$ $\cdot 10^{-4}, \text{Å}$	4,02	4,02	22	22	22	22	22	22	22
$V_{\text{max}},$ $\text{мм}^3/\text{Г}$	47	35	30	32	27	24	5	7	13
$n \cdot 10^2$	1,27	2,30	2,30	1,56	1,85	1,25	10	21,5	7,7

Приведенные экспериментальные данные подтверждают, что с уменьшением объема пор прочность окатышей возрастает. Интенсивное

уплотнение наступает при появлении жидких фаз (около 1230 °С), что соответствует началу интенсивного образования жидких фаз.

Зная распределение объемов пор по радиусам, можно оценить неравномерность физической структуры окатышей с помощью показателя:

$$n = \frac{V_{1300}}{V_{\max}}, \quad (8.27)$$

где  $V_{1300}$  – объем пор радиусом 1300 Å;

$V_{\max}$  – объем пор другого радиуса, имеющего наибольшую частоту в распределении.

Этот показатель утверждает, что чем больше неравномерность структуры, тем меньше отличаются объемы пор разных радиусов и тем меньше объем пор большего радиуса.

На рис. 8.22 показано изменение прочности окатышей  $P$  от уменьшения объема пор  $\Delta V$  по сравнению с объемом пор при температуре обжига 1160 °С и от коэффициента неравномерности структуры  $n$  при различной температуре обжига. Коэффициенты корреляции для зависимостей прочности от температуры обжига, уменьшения общего объема пор и от показателя неравномерности структуры составляют соответственно: 0,25; 0,38 и 0,92, т.е. прочность окатышей связана, главным образом, с показателем  $n$ .

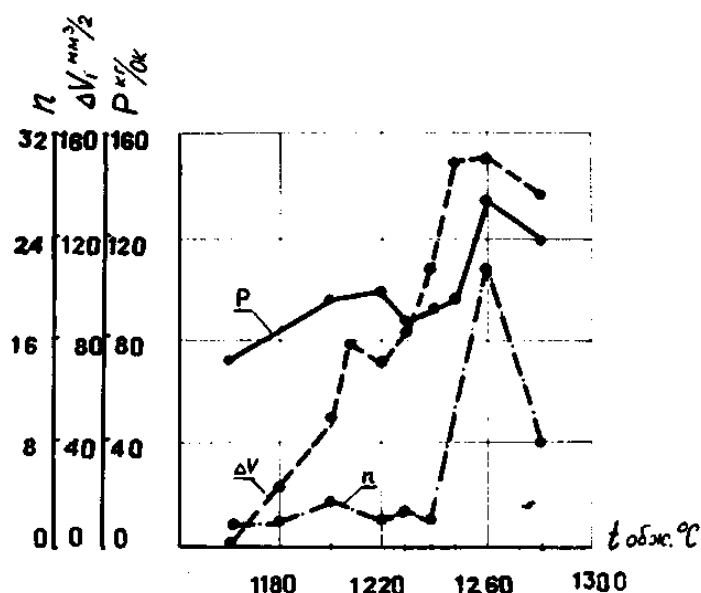


Рис. 8.22 - Изменение прочности окатышей, суммарного объема пор и коэффициента неравномерности структуры в зависимости от температуры обжига



Очевидно, для повышения прочности окатышей наиболее целесообразно улучшать их структуру, т.е. добиваться уменьшения объема крупных пор и более равномерного распределения объема пор по величине их радиуса.

Ввод в шихту известняка, более крупного, чем концентрат, для получения офлюсованных окатышей способствует формированию неравномерной пористости, зависящей также и от несовершенства технологий смешивания исходной шихты. Более тонкое измельчение известняка приводит к образованию агрегатов из мелких частичек, которые уже существуют самостоятельно. Причем внутри этих агрегатов каких-либо физико-химических процессов кроме декарбонизации не происходит. Агрегат, как правило, крупнее частички. Совместное измельчение известняка в сочетании с оксидом железа приводит также к образованию агрегатов. Однако в этих агрегатах протекают твердофазовые реакции ферритообразования. Полученные твердофазовые соединения и равномерно распределенные по объему окатыша интенсифицируют жидкофазное спекание и равномерную усадку окатыша.

#### **8.6.2 Влияние содержания ферритной смеси в шихте на физическую структуру обожженных окатышей и их прочность**

Железорудные окатыши из магнетитового концентрата КЦГОКа основностью 1,35 офлюсовывали известняком и ферритной смесью, содержание которой в шихте изменялось от 0 до 25 %. Окатыши обжигали при температурах от 1180 до 1280 °С через каждые 20 °С. На ртутном поромере исследовали распределение объема пор по радиусам в этих окатышах, что позволило рассчитать коэффициент неравномерности физической структуры окатышей ( $n$ ).

Характеристика физической структуры окатышей и их прочность при введении в шихту ферритной смеси приведена в таблицах 8.9-8.11, а также на рис. 8.23 и 8.24. Из приведенных экспериментальных данных видно, что с увеличением ферритной смеси в шихте коэффициент неравномерности физической структуры растет, это значит, что объем пор большого радиуса уменьшается, а объем пор, приходящийся на малые радиусы изменяется незначительно. При повышении температуры обжига окатышей, полученных с ферритной смесью структура его становится более равномерной.

Таблица 8.9

Характеристика физической структуры окатышей, полученных при введении в шихту ферритной смеси (1260 °С, осн. 1,35)

Характеристики	Содержание ферритной смеси, %			
	0	5	15	25
$V_{1300}, \text{мм}^3/\text{г}$	0,57	1,06	0,36	0,53
$R_{\text{max}}, \text{Å}$	188	3559	747	747
$V_{\text{max}}, \text{мм}^3/\text{г}$	3,58	3,67	1,17	1,12
$n \cdot 10^2$	15,92	28,88	30,76	47,32

Таблица 8.10

Характеристика физической структуры окатышей, полученных при введении в шихту ферритной смеси (25 %) осн. 1,35

Характеристики	Температура обжига, °С				
	1180	1220	1240	1260	1280
$V_{1300}, \text{мм}^3/\text{г}$	0,01	0,35	0,26	0,53	1,17
$R_{\text{max}}, \text{Å}$	92289	1834	743	743	1834
$V_{\text{max}}, \text{мм}^3/\text{г}$	40,43	0,66	0,37	1,12	1,1
$n \cdot 10^2$	0,02	53,03	70,27	47,32	106

Таблица 8.11

Прочность обожженных окатышей основностью 1,35 при разном количестве ферритной смеси

Содержание ферритной смеси в шихте, %	Температура обжига, °С					
	1100	1180	1220	1240	1260	1280
0	$57 \pm 4$	$68 \pm 3$	$114 \pm 4$	$230 \pm 47$	$348 \pm 19$	$225 \pm 21$
5	$41 \pm 5$	$36 \pm 5$	$187 \pm 17$	$227 \pm 25$	$381 \pm 14$	$212 \pm 18$
15	$70 \pm 2$	$72 \pm 7$	$163 \pm 13$	$316 \pm 27$	$419 \pm 15$	$212 \pm 15$
25	$54 \pm 2$	$57 \pm 7$	$152 \pm 13$	$391 \pm 13$	$430 \pm 22$	$213 \pm 12$

С увеличением равномерности структуры повышается прочность окатышей. Таким образом, один из основных факторов упрочнения окатышей при вводе ферритной смеси в шихту – получение мелкопористой физической

структуры окатышей, за счёт равномерного образования жидких фаз по объему окатыша.

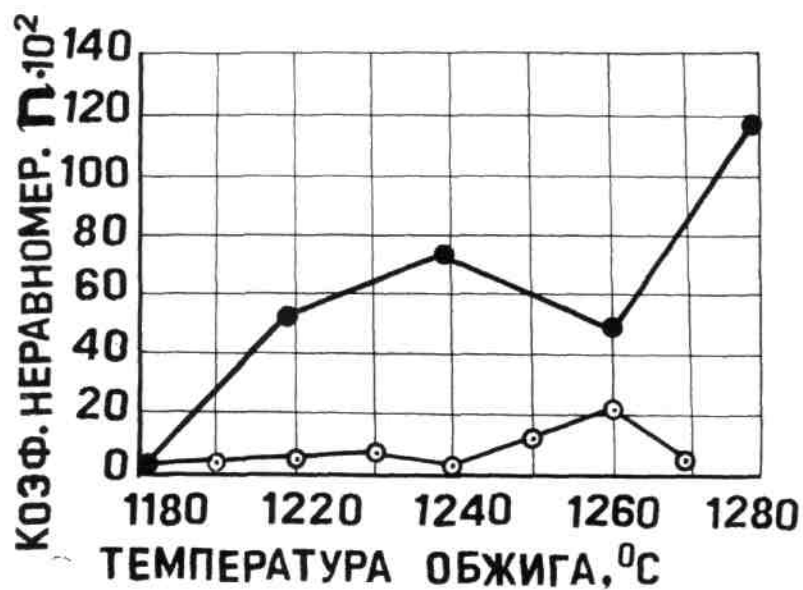


Рис. 8.23 - Влияние температуры обжига на изменение коэффициента неравномерности физической структуры окатышей  
 ● – без ферритной смеси; ○ – с 25% ферритной смеси

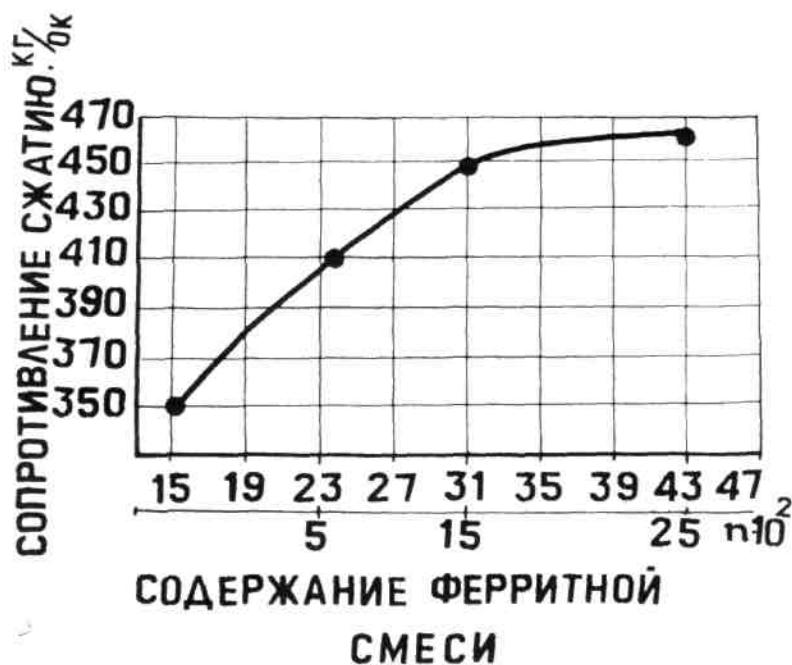


Рис. 8.24 - Влияние содержания ферритной смеси в окатышах и коэффициента неравномерности физической структуры ( $\eta$ ) на прочность окатышей

Исследование изменения прочности офлюсованных окатышей в зависимости от температуры обжига позволило установить возможность интенсификации процесса уплотнения окатышей за счёт образования расплава. Однако при этом необходимо предотвратить образование такого его количества, которое бы приводило к спеканию окатышей в друзы. С этой целью необходимо создавать в зоне спекания, условия для образования железокальциевого оксидного расплава, обладающего большим поверхностным натяжением, высокой скоростью пропитки и растекания. Это осуществляется путем ввода в шихту ферритной смеси, что способствует также некоторому повышению температуры начала образования расплава.

Определение параметров процесса получения окатышей с ферритной смесью было выполнено применительно к условиям Криворожского Центрального горно-обогатительного комбината. Ферритная смесь включала известняк и возврат обожженных окатышей. Соотношение возврата и известняка в смеси выбирали экспериментально. Химический состав сырьевых материалов был следующим: известняк Каракубский 1,2 %  $\text{SiO}_2$ ; 54 %  $\text{CaO}$ ; возврат обожженных окатышей (63,0 %  $\text{Fe}_{\text{об}}$ ; 2,4 %  $\text{FeO}$ ; 87,4 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 5,4 %  $\text{SiO}_2$ ; 3,5 %  $\text{CaO}$ . Количество ферритной смеси, добавляемой в шихту составило 15 %, что при соотношении возврат : известняк = 4 : 1 обеспечивало его полное использование. При других соотношениях компонентов ферритной смеси возврат, не вошедший в её состав дозировали в шихту без совместного измельчения. Обжиг окатышей производили при температуре 1260, 1280 и 1300 °С. Составы шихт и смесей приведены в таблице 8.12.

Результаты исследований приведены на рис. 8.25, из которых следует, что состав ферритной смеси для получения прочных окатышей должен включать 80 % возврата и 20 % известняка. При этом прочность окатышей, полученных с ферритной смесью такого состава возрастает с 350 кг/ок. до 560 кг/ок.

Использование молотых известняка и возврата в качестве отдельных компонентов шихты без их совместного измельчения, что отражено на рис. 8.27 значениями ординат 100 % известняка и 100 % возврата, практически не оказывает влияния на прочность окатышей.

В соответствии с требованиями, предъявляемыми к окатышам нижняя граница их прочности на сжатие должна составлять не менее 200 кг/ок.

Окатыши полученные по обычной технологии имеют узкий температурный интервал обжига, который находится в пределах 20-50 °С. При введении ферритной смеси в шихту температурный интервал обжига окатышей расширяется до 75-80 °С при одновременном увеличении их прочности.

Оптимальная температура обжига для окатышей основностью 0,7 – 1280 °С, а для основности 1,35 – 1260 °С. С увеличением содержания ферритной смеси в шихте прочность окатышей возрастает.

Таблица 8.12

Составы смесей и шихт

Номер шихты	Содержание компонентов, %				Состав смеси, %	
	Концентрат	Известняк	Возврат	Смесь	Возврат	Известняк
1	93,0	7,0	-	-	-	-
2	78,5	6,5	15,0	-	-	-
3	80,0	5,0	-	15,0	80	20
4	84,2	0,8	-	15,0	60	40

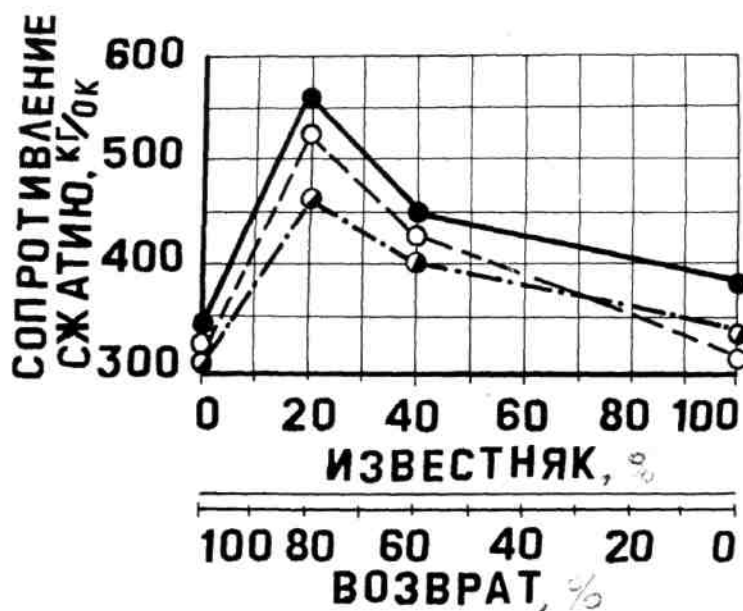


Рис. 8.25 - Влияние соотношения возврата и известняка в ферритной смеси на прочность обожженных окатышей:

- – температура обжига 1260 °С;
- – температура обжига 1280 °С;
- – температура обжига 1300 °С.

Экспериментальные данные показывают, что при увеличении количества ферритной смеси в шихте и повышении температуры обжига прочность окатышей возрастает, а увеличение основности её снижает. Из анализа полученных зависимостей следует, что для одновременного повышения их прочности содержание ферритной смеси в шихте должно составлять  $8 \div 15 \%$ .

### **8.6.3 Минералогический анализ окатышей, полученных из шихт с ферритной смесью и его связь с прочностью**

В процессе тепловой обработки железорудных офлюсованных окатышей происходит их упрочнение за счёт уменьшения пористости и изменения вещественного состава. Для получения данных о влиянии содержания ферритной смеси в шихте на изменение вещественного состава был проведен петрографический анализ окатышей обожженных при различных температурах и изменении содержания ферритной смеси от 0 до 25 %. Результаты исследований приведены в таблицах 8.13 и 8.14 и на рис. 8.26 и 8.27.

Анализ изменения минералогического состава окатышей в температурном интервале твердофазного спекания (до 1180 °С) показывает, что к концу этого периода основным компонентом шлакообразующей связки являются ферриты кальция. Их содержание по отношению ко всем минералам окатыша составляют 44 %, а по отношению к шлакообразующей связке – 73 %. При повышении температуры обжига и переходе в область жидкофазного спекания содержание ферритов кальция снижается до 12,5 %, что свидетельствует об инкогруэнтном плавлении ферритов кальция и их участии в образовании расплава. В области температур 1220-1240 °С (переходный период) изменение содержания ферритов кальция незначительно (с 16,6 до 16,3 %), что также свидетельствует только о начале образования расплава.

Выше было показано, что увеличение содержания ферритной смеси в шихте приводит к повышению прочности окатышей. Наибольшую прочность окатыши приобретают в результате жидкофазного спекания, когда образуется комбинированная связка из рекристаллизационных оксидов железа и взаимно проникающих друг в друга призматических образований кристаллов феррита кальция и силикатной связки.

Таблица 8.13

Влияние количества ферритной смеси на минералогический состав окатышей (осн. 1,35; температура обжига 1260 °С)

№	Количество ферритной смеси, %	Содержание минералов, %								
		Браунмиллерит	Ферриты кальция	Стекло + примеси	Волластонит	Ферро-монтичеллит	Геденбергит	Прочие силикаты	Магнетит + вюстит	Мартит
1	0	1,2	8,3	4,5	3,7	-	-	2,3	5,2	74,8
2	5	2,5	10,4	3,6	3,6	-	-	2,4	5,3	72,4
3	15	3,8	12,5	1,9	2,0	-	-	2,1	8,5	66,2
4	25	6,0	16,0	2,5	4,3	-	-	2,6	6,8	61,8
5	15 (без совместного помола)	2,0	8,0	1,5	1,5	6,0	3,6	2,2	4,7	70,5

Таблица 8.14

Влияние температуры обжига на минералогический состав окатышей при вводе в шихту 15 % ферритной смеси (осн. 1,35)

№	Температура обжига, °С	Содержание минералов, %								
		Браунмиллерит	Ферриты кальция	Стекло + примеси	Волластонит	Ферро-монтичеллит	Геденбергит	Прочие силикаты	Магнетит + вюстит	Мартит
1	1180	2,5	44,0	2,0	2,0	-	6,5	2,0	-	41,0
2	1220	6,5	16,6	1,0	1,6	-	-	3,8	2,5	63,0
3	1240	4,3	16,3	2,5	2,5	-	-	1,3	6,3	66,8
4	1260	3,8	12,5	1,9	2,0	-	-	2,1	8,5	66,2
5	1280	3,0	14,2	2,0	2,6	-	-	1,4	6,4	70,4

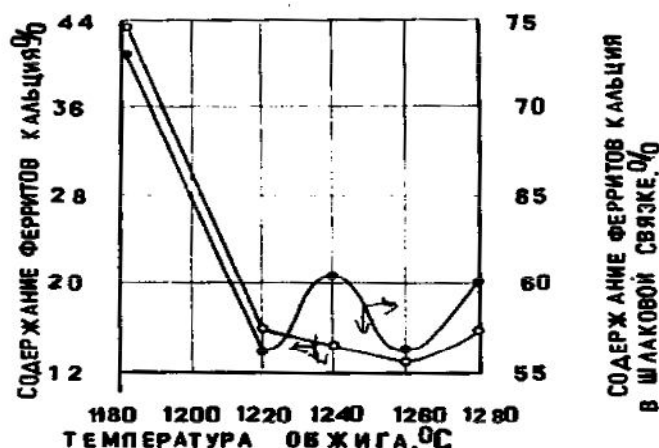


Рис. 8.26 - Влияние температуры обжига окатышей на изменение содержания ферритов кальция при вводе ферритной смеси в шихту (основность – 1,35; содержание ферритной смеси – 15%)

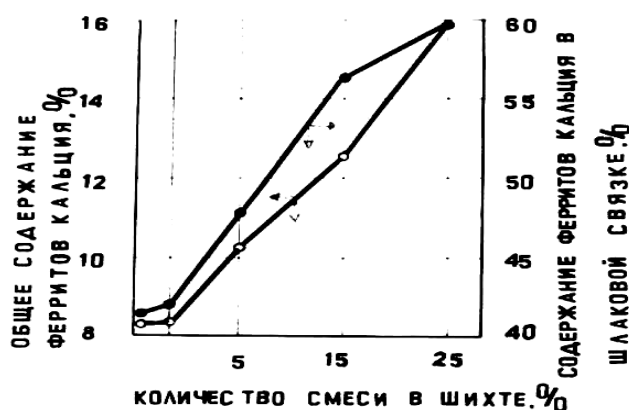


Рис. 8.27 - Влияние содержания ферритной смеси на количество ферритов кальция в конечной структуре окатышей (температура обжига – 1260 °С; основность – 1,35)

Ферриты кальция образуются при температурах 1050-1150 °С и при температуре выше 1250 °С кристаллизуются из расплава. В связи с этим определили влияние содержания ферритной смеси на изменение содержания ферритов кальция в окатышах, обожженных при температуре 1260 °С. Эти данные показывают, что с увеличением содержания ферритной смеси в шихте количество ферритов кальция в конечной структуре окатыша после жидкофазного спекания непрерывно увеличивается и при добавке 25 % ферритной смеси их почти вдвое больше по сравнению с обычными окатышами, что является следствием перераспределения флюса,



образованием высокоосновного расплава и условиями его кристаллизации. При вводе в шихту обычной смеси тонкоизмельченных известняка и возврата без совместного измельчения содержание ферритов кальция равно их количеству в окатышах, полученных по обычной технологии.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что при введении в шихту ферритной смеси преимущественное развитие при тепловой обработке окатышей получает процесс образования однокальцевого феррита, что является результатом активации поверхности зерен известняка и увеличения поверхности контакта при совместном их измельчении с гематитсодержащими материалами. Процесс диссоциации карбоната кальция протекает параллельно с образованием однокальцевого феррита. Термограммы шихт, содержащих ферритную смесь, свидетельствуют о том, что процессы ферритообразования получают значительное развитие до начала диссоциации флюса. Эндотермические эффекты диссоциации при этом существенно уменьшаются. Заметный эффект образования ферритного расплава наблюдается при температуре 1215 °С, что очень близко к температуре плавления чистого однокальцевого феррита (1216 °С).

Рентгеноструктурный анализ показал, что при офлюсовании шихт ферритной смесью наряду с преимущественным образованием однокальцевого феррита при температуре 1150 °С появляется метасиликат кальция, сохраняющийся в структуре до 1300 °С, что также свидетельствует об его образовании при взаимодействии ферритного расплава с кварцем.

Уплотнение окатышей в значительной степени зависит от содержания кремнезема в концентрате, при увеличении которого степень уплотнения уменьшается. На заключительных стадиях спекания в присутствии расплава степень уплотнения при вводе в шихту ферритной смеси увеличивается в большей степени, чем без неё, что связано с благоприятными поверхностными свойствами ферритного расплава. Наряду с этим поры приобретают округлую форму, что также способствует упрочнению окатышей.

Процесс внешнего спекания получает наибольшее развитие при обжиге неофлюсованных образцов. Механизм их спекания может быть охарактеризован как диффузионный, а так как время процесса ограничено, то значительного уплотнения не происходит. Площадь контакта между

зернами остается практически неизменной, то есть перенос вещества на расстояния, сравниваемые с линейной протяженностью исходного контакта между частицами отсутствует. При таком механизме спекания уплотнение должно в значительной степени определяться временем высокотемпературной выдержки или другими факторами, ускоряющими диффузионные процессы.

Наиболее эффективно с позиции интенсификации диффузионных процессов – это образование расплава, достигаемое путем офлюсования шихт. Однако при обжиге офлюсованных образцов внешнее спекание развития не получает, хотя прочность образцов при повышении основности и температуры обжига растёт.

Очевидно, упрочнение образцов осуществляется в результате внутреннего спекания, характеризующегося средневзвешенным эффективным радиусом пор и их количеством.

При обжиге железорудных окатышей процесс спекания определяется коалесценцией пор, которая интенсифицируется с повышением температуры и основности. При этом структура обожженных образцов становится более однородной. При офлюсовании концентратов ферритной смесью значительно интенсифицируется внешнее спекание в связи с интенсивным развитием твердофазовых реакций образования однокальциевого феррита.

## **8.7 Управление обжигом окатышей**

Для прогнозирования свойств окатышей и оптимизации процесса обжига с целью снижения расхода энергоресурсов и повышению качества конечного продукта применяются математические модели.

В настоящее время во всём мире активно ведутся работы по разработке и использованию математических моделей обжига окатышей. Особое внимание при построении математических моделей обжига окатышей уделяется подмоделям для прогнозирования конечного качества продукта. Зачастую при расчете качества учитываются очень ограниченный набор параметров, как правило, температурно-временные показатели, что снижает точность прогнозирования. При этом остаются неучтенными многие факторы, в значительной мере влияющие на процесс формирования прочности окатышей. Так в разработанном способе управления процессом термообработки

окатышей, включающем использование математической модели процесса, оценка качества окатышей производится только по распределению температуры в слое и в зависимости от степени достижения максимальной температуры, соответствующей максимальной прочности. При этом фактически не учитывается динамика набора прочности окатышами, а также проблематичным представляется определение температуры, требуемой для достижения максимальной прочности

Предложено прочность и истираемость окатышей основностью 1,2 из качканарского концентрата после обжига оценивать с помощью уравнений, построенных на основе методов множественной регрессии. Приведенные уравнения регрессии носят частный характер и не учитывают влияния многих важных факторов.

С помощью алгоритмов во ВНИИМТе ранее были построены функциональные зависимости между технологическими параметрами и прочностью обожженных окатышей. Использовали алгоритмы с последовательным выделением трендов и многорядный алгоритм. Для построения модели использовали результаты измерения прочности Лебединских окатышей на сжатие и влияющих на нее технологических параметров. Использование алгоритма последовательного выделения трендов не обеспечило высокой точности модели.

Ниже приведена модель обжига окатышей на конвеерной машине составленная в НМетАУ на кафедре металлургии чугуна. Принципиальное отличие модели от ранее предлагаемых и используемых состоит в том, что здесь рассмотрены более последовательно процессы теплообмена между слоем и газом, испарение влаги, разложение известняка, окисление магнетита, окисление углерода, при моделировании обжига углеродсодержащих окатышей.

### **8.7.1 Основные положения модели**

Модель основана на описании реальных физико-химических и тепловых механизмов, вовлеченных в процесс обжига окатышей. Превращения в этой системе анализируются с позиций кинетики, основанной на кинетических уравнениях. Для общего случая топохимического реагирования модель массопереноса включает химическое взаимодействие и диффузию газового

компонента в пограничной пленке и через пористый слой продукта реагирования.

Основные положения и допущения, принятые в модели:

1. Сырые окатыши образуют горизонтальный слой постоянной высоты  $h_{сл}$ , состоящий из окатышей заданного среднего диаметра  $d_{ок}$ , расположенных с заданной порозностью  $e$ .
2. Каждый сухой окатыш состоит из магнетита  $Fe_3O_4$ , массовая доля которого составляет  $p_1$ , известняка  $CaCO_3$  с массовой долей  $p_2$ , углерода с массовой долей  $p_3$ , бентонита с массовой долей  $p_4$ , кремнезема –  $p_5$ , глинозема –  $p_6$  и магнезии –  $p_7$ . Сумма  $p_i$  равна 1.
3. Все окатыши имеют одинаковую пористость, которая представляет объемную долю пустот (пор) от всего объема окатыша.
4. Из-за малого диаметра окатыши принимаются изотермичными, перепад температур по толщине окатыша считается пренебрежимо малым.
5. Теплопроводность слоя из-за малой площади контакта окатышей не учитывается.
6. По ширине слоя температурный градиент отсутствует.
7. В слое суммарная теплота в пустотах, заполненных газом, в любой момент времени пренебрежимо мала по сравнению с теплотой окатышей.
8. Тепловые потери при обжиге окатышей не учитываются.
9. Слой окатышей перемещается в горизонтальном направлении с постоянной скоростью, последовательно проходя в общем случае зоны сушки, подогрева, обжига, рекуперации и охлаждения.
10. В каждой зоне в слой окатышей поступает поток газа со своей постоянной скоростью, температурой и содержанием кислорода.

### 8.7.2 Базовые уравнения модели

В модели использованы следующие основные уравнения:

Дифференциальное уравнение удаления влаги в слое окатышей:

$$L_{H_2O} \cdot \rho_{ок} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{\partial W_{H_2O}}{\partial \tau} = -\alpha_V \cdot (t_{\Gamma} - t_{исп}), \quad (8.28)$$

где  $L_{H_2O}$  - скрытая теплота парообразования воды, Дж/кг  $H_2O$ ;  
 $W_{H_2O} = W_{H_2O}(x, \tau)$  - функция распределения массовой доли влаги в окатышах по

высоте слоя;  $t_{исп} = 100^{\circ}\text{C}$  – температура испарения влаги;  $\rho_{ок}$  – плотность сухих окатышей,  $\text{кг/м}^2$ ;  $\varepsilon$  – порозность слоя, доли ст;  $t_{\Gamma}$  – температура газа по высоте слоя,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\alpha_V$  – объемный коэффициент теплоотдачи,  $\text{Вт} / (\text{м}^3\text{K})$ .

Принимаем, что при наличии влаги в окатышах, т.е. при  $W_{H_2O} > 0$ , все тепло, подводимое к окатышам, идет на испарение  $\text{H}_2\text{O}$ . В этот период температура окатышей не превышает  $100^{\circ}\text{C}$ . Конденсацию влаги в нижележащих горизонтах слоя не учитываем.

После удаления всей влаги, когда  $W_{H_2O} = 0$ , нагрев окатышей можно выразить дифференциальным уравнением теплового баланса для слоя сухих окатышей, где скорость изменения температуры окатышей в слое является функцией теплопереноса от газа и тепла окисления магнетита, а также потерь тепла диссоциации кальцита и тепла реакций окисления углерода:

$$\rho_{ок} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot C_{ок} \cdot \frac{\partial t}{\partial \tau} = \alpha_V \cdot (t_{\Gamma} - t_{ок}) + Q_1 - Q_2 + Q_3, \quad (8.29)$$

где  $C_{ок}$  – теплоемкость окатышей,  $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ ;  $t_{ок} = t_{ок}(x, \tau)$  – функция распределения температуры окатышей по высоте слоя  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau$  – время, с;  $\alpha_V$  – объемный коэффициент теплоотдачи,  $\text{Вт}/(\text{м}^3\cdot\text{K})$ ;  $t_{\Gamma}$  – температура газа по высоте слоя,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $Q_1$  – тепло реакции окисления магнетита, выделяющееся в единице объема слоя,  $\text{Вт}/\text{м}^3$ ;  $Q_2$  – тепло реакции разложения известняка, поглощающееся в единице объема слоя,  $\text{Вт}/\text{м}^3$ ;  $Q_3$  – тепло реакции окисления углерода, выделяющееся в единице объема слоя окатышей,  $\text{Вт}/\text{м}^3$ .

Объемный коэффициент теплоотдачи конвекцией от газа окатышам определяется по формуле:

$$\alpha_V = 186 \cdot \frac{W_{\Gamma}^{0,9} \cdot (t_{\Gamma} + 273)^{0,3}}{d_{ок}^{0,75}} \quad (8.30)$$

Дифференциальное уравнение теплового баланса для газа:

$$\rho_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma} \cdot W_{\Gamma} \cdot \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial x} = \alpha_V \cdot (t_{ок} - t_{\Gamma}), \quad (8.31)$$

где  $\rho_{\Gamma}$  – плотность газа,  $\text{кг/м}^2$ ;  $C_{\Gamma}$  – теплоемкость газа,  $\text{Дж}/(\text{м}^3\cdot\text{K})$ ;  $t_{\Gamma} = t_{\Gamma}(x, \tau)$  – функция распределения температуры газа по высоте слоя,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $x$  –

координата, направленная по высоте слоя сверху вниз, м;  $W_{\Gamma}$  – нормальная скорость движения газа на свободное сечение слоя, м/с.

Для описания физико-химических процессов окисления магнетита, окисления углерода, диссоциации известняка применяются соответствующие модели этих процессов.

### 8.7.3 Модель окисления магнетита

При нагреве окатышей газом-теплоносителем, содержащим кислород в газе протекает реакция окисления магнетита с выделением теплоты  $q_1 = 500$  кДж/кг  $Fe_3O_4$ . Направление реакции определяется разностью концентраций кислорода у поверхности окатыша и равновесной концентрацией, которая обуславливается упругостью диссоциации гематита и зависит от температуры. Согласно этой модели реакция окисления протекает от поверхности окатыша к его центру и определяется массообменом на поверхности окатыша и скоростью диффузии кислорода с поверхности окатыша к неокисленному еще ядру, а также скоростью протекания реакции окисления.

$$V = \frac{16\pi r_m^2(\tau) \cdot P \cdot (C_{O_2}^{равн} - C_{O_2})}{R_o T_{ок} \cdot \left\{ \frac{1}{k_r} + \frac{r_m^2(\tau)}{r_{ок}^2 \cdot k_{gO_2}} + \frac{r_m(\tau)}{D_{O_2}} \cdot \left[ 1 - \frac{r_m(\tau)}{r_{ок}} \right] \right\}}, \quad (8.32)$$

где  $V$  – скорость реакции окисления магнетита, моль  $Fe_3O_4$  м/с;  $r_m(\tau)$  – радиус ядра еще неокисленного магнетита, м;  $r_{ок} = \frac{d_{ок}}{2}$  – радиус окатыша, м;  $P$  – общее давление газа, Па;  $C_{O_2}^{равн}$  – равновесная объемная концентрация  $O_2$ , моль/м<sup>3</sup>;  $C_{O_2}$  – объемная концентрация  $O_2$  у поверхности окатыша, моль/м<sup>3</sup>;  $R_o$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T_{ок} = t_{ок} + 273$  – температура окатыша, К;  $k_r$  – скорость химической реакции окисления магнетита, м/с;  $k_{gO_2}$  – коэффициент массоотдачи на поверхности окатыша, м/с;  $\pi \cong 3,1416$ .

Равновесная объемная концентрация  $O_2$  определяется упругостью диссоциации гематита и зависит от температуры.

На практике содержание  $O_2$  в газе, проходящего через слой окатышей в зоне обжига, составляет 10 – 15%. Отсюда следует, что диссоциация гематита

реально будет происходить при температурах выше 1300°C. Движение границы реакции определяется уравнением:

$$\frac{dr_m(\tau)}{d\tau} = - \frac{V \cdot M_{Fe_3O_4}}{4\pi r_m^2(\tau) \rho_{ок} (1 - \varepsilon_1) p_1}, \quad (8.33)$$

где  $\varepsilon_1$  – пористость окатышей;  $M_{Fe_3O_4}$  – молекулярная масса  $Fe_3O_4$ .

Скорость реакции окисления выражается зависимостью:

$$k_r = 300 \cdot e^{\left(\frac{6000}{T_{ок}}\right)}, \text{ м/с.} \quad (8.34)$$

Для описания массообмена на поверхности окатышей применяется критериальная зависимость вида:

$$Sh = (k_r / D) \cdot d = A_0 + A_1 \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad (8.35)$$

Где  $A_0$ ,  $m$ ,  $n$  – константы, зависящие от природы вещества и газа;

$$Re = \frac{W_r \cdot d_{ок} \cdot \rho_r}{\varepsilon \cdot \mu_t}, \quad Sc = \frac{\mu_t}{D \cdot \rho_r} \quad (8.36)$$

где  $W_r$  – линейная скорость газа, м/с.

Константа массоотдачи –  $K_{gO_2}$  связана через число Шервуда ( $Sh$ ) с важнейшими характеристиками газового потока, который омывает окатыши приведенного диаметра ( $\alpha$ ).

Для шарообразного образца используется уравнение Ранца-Маршала:

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot \Phi \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (8.37)$$

где  $Sc$  – число Шмидта;  $\Phi$  – поправочный коэффициент, принятый для слоя окатышей  $\Phi = 1$ ,  $D$  – коэффициент диффузии кислорода в воздухе, рассчитываемый по формуле:

$$D = 9,71 \cdot 10^{-10} \cdot (t_g + 273)^{1,75} \text{ м}^2/\text{с}, \quad (8.38)$$

где  $\mu_t$  – динамическая вязкость газа, определяемая по эмпирической зависимости вида:

$$\mu_t = 1,6667 \cdot [5,283 \cdot 10^{-6} + 1,8188 \cdot 10^{-8} \cdot (t_g + 273)] \text{ Па} \cdot \text{с.} \quad (8.39)$$

После нахождения числа Шервуда рассчитывается коэффициент массообмена:

$$k_{gO_2} = \frac{Sh \cdot D}{d_{ок}} \text{ м/с.} \quad (8.40)$$

Коэффициент диффузии кислорода в окатыше определяется с учетом пористости окатыша:

$$D_{O_2} = \frac{D \cdot \varepsilon_1}{\chi} \text{ м}^2/\text{с}, \quad (8.41)$$

где  $\chi$  - коэффициент извилистости пор окатыша.

В результате реакции окисления в единице объема слоя окатышей будет выделяться количество теплоты:

$$Q_1 = q_1 \cdot V(\tau) \cdot N_1 \text{ Вт/м}^3, \quad (8.42)$$

где  $q_1$  - теплота реакции окисления магнетита, Дж/кг  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $N_1$  - число окатышей в единице объема слоя, рассчитываемое по формуле:

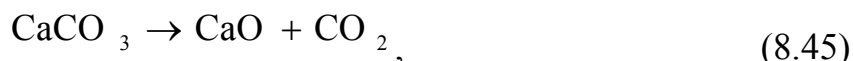
$$N_1 = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\pi d_{ок}^3} \text{ м}^{-3} \quad (8.43)$$

Одной из важных характеристик процесса обжига является степень окисления окатышей, которая определяется в процессе расчета как

$$\psi_{\text{Fe}_3\text{O}_4}(\tau) = 1 - \left[ \frac{r_m(\tau)}{r_{ок}} \right]^3 \quad (8.44)$$

#### 8.7.4 Модель диссоциации известняка

После удаления остаточной влаги известняк в офлюсованных окатышах разлагается как:



Наиболее полно этот процесс описывается моделью сокращающегося ядра. Согласно этой модели реакция разложения  $\text{CaCO}_3$  начинается с поверхности куска известняка и протекает по направлению к его центру таким образом, что в любой момент времени этого процесса имеет место неразложившееся ядро и внешняя область, содержащая  $\text{CaO}$ . Процесс разложения зависит от массопереноса на поверхности известняка, диффузии  $\text{CO}_2$  во внешней диссоциировавшей части куска и химической реакции на границе сокращающегося ядра. Каждый из этих механизмов обуславливает сопротивление протеканию процесса и общий эффект получается путем суммирования этих сопротивлений. Для применения этой модели к разложению известняка в окатыше используется допущение, что процесс диссоциации  $\text{CaCO}_3$  в окатыше протекает так же, как и в куске чистого известняка, но с



учетом его массовой доли  $p_2$ . Таким образом, скорость реакции разложения известняка определяется по уравнению:

$$V_{CaCO_3} = \frac{4\pi r_{ок}^2 (C_{CO_2}^{равн} - C_{CO_2})}{\frac{1}{k_{CO_2}} + \left[ \frac{r_{ок}}{r_1(\tau)} \right]^2 \frac{K_1}{k_1 R_o T_{ок}} + \frac{r_{ок} [r_{ок} - r_1(\tau)]}{r_1(\tau) D_{CO_2}}}, \quad (8.46)$$

где  $V_{CaCO_3}$  – скорость реакции разложения известняка, моль/с;  $C_{CO_2}^{равн}$  – равновесная объемная концентрация  $CO_2$ , моль/м<sup>3</sup>;  $C_{CO_2}$  – объемная концентрация  $CO_2$  на поверхности окатыша, моль/м<sup>3</sup>;  $k_{CO_2}$  – коэффициент массопереноса  $CO_2$  на поверхности окатыша, м/с;  $r_1(\tau)$  – радиус ядра, содержащего неразложившийся известняк в момент времени  $\tau$ , м;  $K_1$  – константа реакции разложения известняка, С<sup>-1</sup>;  $k_1$  – скорость химической реакции разложения известняка, м/с;  $D_{CO_2}$  – коэффициент диффузии  $CO_2$  в воздухе, м<sup>2</sup>/с.

В (8.46) с помощью уравнения газового состояния удобнее перейти от концентраций  $CO_2$  к соответствующим давлениям. Тогда скорость реакции известняка будет определяться выражением:

$$V_{CaCO_3} = \frac{4\pi r_{ок}^2 (P_{CO_2}^{равн} - P_{CO_2})}{R_o T_{ок} \cdot \left\{ \frac{1}{k_{CO_2}} + \left[ \frac{r_{ок}}{r_1(\tau)} \right]^2 \frac{K_1}{k_1 R_o T_{ок}} + \frac{r_{ок} [r_{ок} - r_1(\tau)]}{r_1(\tau) D_{CO_2}} \right\}}, \quad (8.47)$$

Перемещение границы реакции определяется:

$$\frac{dr_1(\tau)}{d\tau} = - \frac{V_{CaCO_3} \cdot M_{CaCO_3}}{4\pi r_1^2(\tau) \rho_{ок} (1 - \varepsilon_1) p_2}, \quad (8.48)$$

где  $M_{CaCO_3}$  – молекулярная масса  $CaCO_3$ .

В результате разложения известняка поглощается следующее количество теплоты:

$$Q_2 = q_2 \cdot V_{CaCO_3} \cdot N_1, \quad (8.49)$$

где  $Q_2$  - теплота диссоциации  $CaCO_3$ , Дж/кг  $CaCO_3$ .

Константу реакции разложения известняка определяем как

$$K_1 = 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-5211}{T_{ок}} + 7,35\right) \text{C}^{-1} \quad (8.50)$$

Скорость химической реакции разложения известняка

$$k_1 = \frac{91,2}{60} \cdot \exp\left[\frac{-40000}{82,05 \cdot T_{ок}}\right] \text{м/с} \quad (8.51)$$

Коэффициент диффузии  $\text{CO}_2$  ( $D_{\text{CO}_2}$ ) принимаем равным коэффициенту диффузии кислорода  $D_{\text{O}_2}$ , определение которого было рассмотрено выше.

Степень диссоциации известняка в окатыше рассчитывается в процессе обжига по формуле вида:

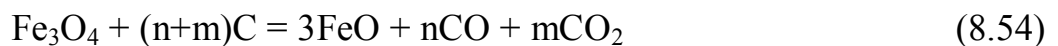
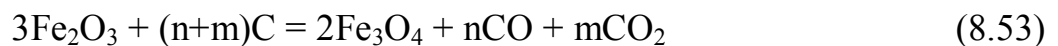
$$\psi_{\text{CaCO}_3}(\tau) = 1 - \left[ \frac{r_1(\tau)}{r_{ок}} \right]^3 \quad (8.52)$$

### 8.7.5 Модель окисления углерода

Взаимодействие твердого углерода с кислородом,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и их смесями относятся к гетерогенным процессам типа газ-твердое и включают стадии массообмена между ядром газового потока и реакционной зоной, а также стадию химической реакции. На скорость процесса влияет большое число факторов: размер, форма, кристаллическая структура углерода, зола, температура, давление, состав и скорость газового потока. Существенной для развития процесса является природа реагента, который взаимодействует с углеродом.

При термообработке рудоугольных окатышей в окислительной среде возможно протекание следующих реакций (8.53-8.60):

-восстановление оксидов железа твердым углеродом:



- горение углерода в поверхностном слое:



- окисление железа и его оксидов:



-догорание в газовой фазе



В реальных условиях приведенные реакции протекают неодновременно. Последовательность протекания этих реакций, можно представить в несколько этапов. Первый этап - нагрев углеродсодержащих окатышей до температуры начала воспламенения твердого топлива. В этот период протекает реакция окисления магнетита (8.57 – 8.59).

Второй этап (700-800 °С) – это воспламенение твердого топлива и начало восстановительной работы углерода в условиях отсутствия кислорода (внутри окатыша) (8.53 – 8.55).

В третьем этапе происходят основные процессы массообмена. Его продолжительность определяется кинетикой окисления углерода и температурно-газовым режимом термообработки окатышей. При этих условиях определяющим фактором является содержание кислорода в газовой фазе и поверхность контакта с твердым топливом. В условиях интенсивного выделения газов CO и CO<sub>2</sub> из внутренних слоев окатыша диффузионное проникновение кислорода к центру окатыша значительно тормозится. Таким образом, массообмен между газовой фазой и окатышами обусловлен в основном протеканием реакции дожигания CO до CO<sub>2</sub> (8.60). При описании физико-химических процессов предполагается, что в окатыше реагирование имеет объемный характер, причем доля объема окатыша, участвующая в процессе прямо пропорциональна константе скорости реакции. В то же время в единичной частичке топлива реагирование имеет фронтальный характер, т.е. степень завершения процесса может быть выражена через радиус прореагировавшей части объема гранулы. В связи с этим принимаем, что углерод окисляется по реакции



При протекании этой реакции выделяется теплота в количестве  $q_3 = 29,1$  МДж/кг С. Тогда скорость выделения теплоты в единице объема окатышей будет иметь следующее выражение:

$$Q_3 = q_3 \cdot N_1 \cdot \frac{dm_c}{d\tau} \quad (8.62)$$

Важная особенность рассмотренных реакций состоит в том, что продуктами окисления углерода являются газы. Химическая реакция на

поверхности газ-углерод включает: адсорбцию газа-окислителя на поверхности угля с образованием углекислородных комплексов, разрушение комплексов с образованием адсорбированных продуктов реакции на поверхности и десорбцию продуктов в газовую фазу. Так как существуют встречные потоки СО и О<sub>2</sub>, между ними происходит объемное реагирование с образованием СО<sub>2</sub>. Роль этой реакции возрастает с температурой. На поверхности твердого углерода протекает реакция его газификации диоксидом углерода.

В зависимости от температуры и ряда других факторов изменяются соотношения между скоростями химических реакций и диффузионным переносом. В связи с чем процесс может находиться в кинетической, диффузионной или смешанной областях лимитирования.

Кинетический режим процесса реализуется при относительно низких температурах и малых размерах кусков топлива. В этих условиях взаимодействие углерода с кислородом развивается медленно, благодаря чему диффузия обеспечивает проникновение кислорода по порам на всю глубину куска угля.

В реальных условиях обжига окатышей, полученных с добавками твердого топлива, горение углерода твердого топлива происходит при T=700-800°C, а средний размер кусочка твердого топлива составляет менее 50 мкм, что создает условия для реализации кинетического режима процесса горения углерода, и горение частички твердого топлива в кинетическом режиме происходит во всем ее объеме.

В кинетическом режиме скорость диффузии намного превышает скорость химической реакции.

Поскольку для рассматриваемых условий горение частички твердого топлива происходит во всем объеме, то тогда уравнение скорости химической реакции для данного процесса будет иметь вид:

$$V_{x.p.} = k_{x.p.} \cdot c_{O_2} S_c, \quad (8.63)$$

где

$$k_{x.p.} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (8.64)$$

По литературным данным константа скорости химической реакции определяется по эмпирическому уравнению и зависит от температуры следующим образом:

$$k_c = \frac{1,39}{60} \cdot 10^5 \cdot \exp \left( \frac{-38196}{1,987 \cdot T_{ок}} \right), \quad (8.65)$$

где  $k_c$  – константа скорости реакции,  $c^{-1}$ ;  $c_{o2}$  – концентрация кислорода в частице твердого топлива;  $S_c$  – поверхность частички углерода,  $m^2$ .

Частичку твердого топлива принимаем шарообразной формы, тогда ее поверхность будет описываться уравнением:

$$S=4\pi r^2 \quad (8.66)$$

Выразив радиус через объем частички получаем:

$$V=4/3\pi r^3, (m^3) \quad (8.67)$$

откуда

$$r=(3V/4\pi)^{1/3}, (m) \quad (8.68)$$

подставляя значение  $r$  в уравнение поверхности получаем:

$$S=4\pi(3V/4\pi)^{2/3} (m^2) \quad (8.69)$$

Принимаем, что объем частицы твердого топлива пропорционален массе (через удельную массу) вводя коэффициент  $K_1$ , который равен ( $K_1=4\pi r$ ), получаем выражение связывающее величину поверхности частицы с его массой:

$$S=K_1 \cdot m^{2/3} \quad (8.70)$$

Тогда скорость горения частички углерода для принятых условий будет описываться уравнением:

$$V_c = k_c c_{o2} K_1 \cdot m_c^{2/3}(\tau) \quad (8.71)$$

Начальными условиями будут:

$$m_c(0) = m_{c0}, \quad (8.72)$$

где  $m_{c0}$  – начальная масса углерода в окатыше, рассчитываемая как

$$m_{c0} = p_3 \cdot m_{ок}, \quad (8.73)$$

где  $p_3$  – доля углерода в окатыше;  $m_{ок}$  – начальная масса (сухая) окатыша, равная

$$m_{ок} = \rho_{ок} \cdot \frac{\pi \cdot d_{ок}^3}{6}, \quad (8.74)$$

### 8.7.6 Моделирование качества окатышей

Для определения прочности обожженных окатышей на сжатие используется математическая модель, которая включает частные подмодели для определения влияния на процесс упрочнения: химического состава исходных окатышей – через использования показателей основности  $\text{CaO/SiO}_2$ , глиноземного  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  и магнезиального  $\text{MgO/SiO}_2$  модулей; динамики нагрева окатышей; температуры обжига; диаметра окатышей.

$$\begin{aligned} \Pi = & 99,90854 + 4,301684 \cdot X_1 - 6,34702 \cdot X_2 - 5,54278 \cdot X_3 + 14,5853 \cdot X_4 \\ & - 1,69173 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,00343 \cdot X_1 \cdot X_3 - 4,60653 \cdot X_1 \cdot X_4 \\ & + 2,71758 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,97864 \cdot X_2 \cdot X_4 - 1,54501 \cdot X_3 \cdot X_4 \\ & - 6,45534 \cdot X_1^2 + 5,811341 \cdot X_2^2 - 21,9015 \cdot X_3^2 + 6,285032 \cdot X_4^2 \end{aligned} \quad (8.75)$$

Для оценки влияния времени нагрева применяется уравнение:

$$\Pi' = \frac{\Pi \cdot (-0,18 \cdot \tau^2 + 8,369 \cdot \tau + 52,69)}{137,725}, \quad (8.76)$$

где  $\Pi'$  - прочность окатышей с учетом времени обжига, кг/окатыш;  $\Pi$  – прочность окатышей, рассчитанная по уравнению 8.75, кг/окатыш;  $\tau$  - время обжига (время пребывания окатышей при температуре более 1100 °C), мин.

Для оценки влияния на прочность окатышей их диаметра применяется уравнение, составленное по данным работы:

$$\Pi'' = \frac{\Pi' \cdot (-4,055 \cdot d^2 + 128,8 \cdot d - 783,3)}{99,64}, \quad (8.77)$$

где  $\Pi''$  - прочность окатышей с учетом диаметра окатышей, кг/окатыш;  $\Pi'$  – прочность окатышей, рассчитанная по уравнению 3.48, кг/окатыш;  $d$  – диаметр окатышей, мм.

### 8.7.7 Определение производительности обжиговой машины

Производительность процесса определяли используя уравнение:

$$\text{Пр} = 0,06 \cdot z \cdot h \cdot \rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot v \cdot k, \quad (8.78)$$

где  $\text{Пр}$  - производительность обжиговой машины, т/ч;  $h$  – высота слоя окатышей, м;  $\rho$  - плотность окатышей, кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  - порозность слоя окатышей, дол. ед.;  $v$  – скорость обжиговых тележек, м/с;  $z$  – ширина тележек обжиговой машины, м;  $k$  – выход годного окатышей, дол. ед.

Удельная производительность определяется по формуле:

$$\text{Пр}_{\text{уд}} = \frac{\text{Пр}}{l \cdot z}, \quad (8.79)$$

где  $Pr_{уд}$  – удельная производительность,  $t/m^2c$ ;  $Pr$  – производительность, рассчитанная по формуле 3.50,  $t/ч$ ;  $l$  – длина обжиговой машины,  $m$ ;  $z$  – ширина тележек обжиговой машины,  $m$ .

### 8.7.8 Использование модели для управления обжигом окатышей

Математические модели могут применяться при управлении обжигом окатышей на конвейерной машине в качестве советчика мастеру.

Схема применения рассмотренной выше модели при управлении обжигом окатышей представлена на рисунке 8.28. Схема предусматривает прогнозирование с помощью математической модели основных параметров процесса обжига с использованием текущих показателей процесса. При этом также предусмотрена оптимизация процесса обжига.

Алгоритм решения математической модели представлен на рис. 8.29.

Условные обозначения, принятые в алгоритме решения математической модели:

$P_i$ и $P_o$	–	в общем случае текущее и начальное значение технологического параметра.
$T_{s_i}$	–	текущее значение температуры окатышей.
$T_{g_i}$	–	текущее значение температуры газа.
$Mag_i$	–	текущее значение степени окисления магнетита.
$C_i$	–	текущее значение степени окисления углерода твердого топлива.
$H_2O_i$	–	текущее значение содержания влаги в окатышах.
$CaCO_{3i}$	–	текущее значение степени диссоциации известняка.
$L_i$	–	текущее положение по длине обжиговой машины.
$P$	–	производительность обжиговой машины.
$P$	–	прочность окатышей после обжига.

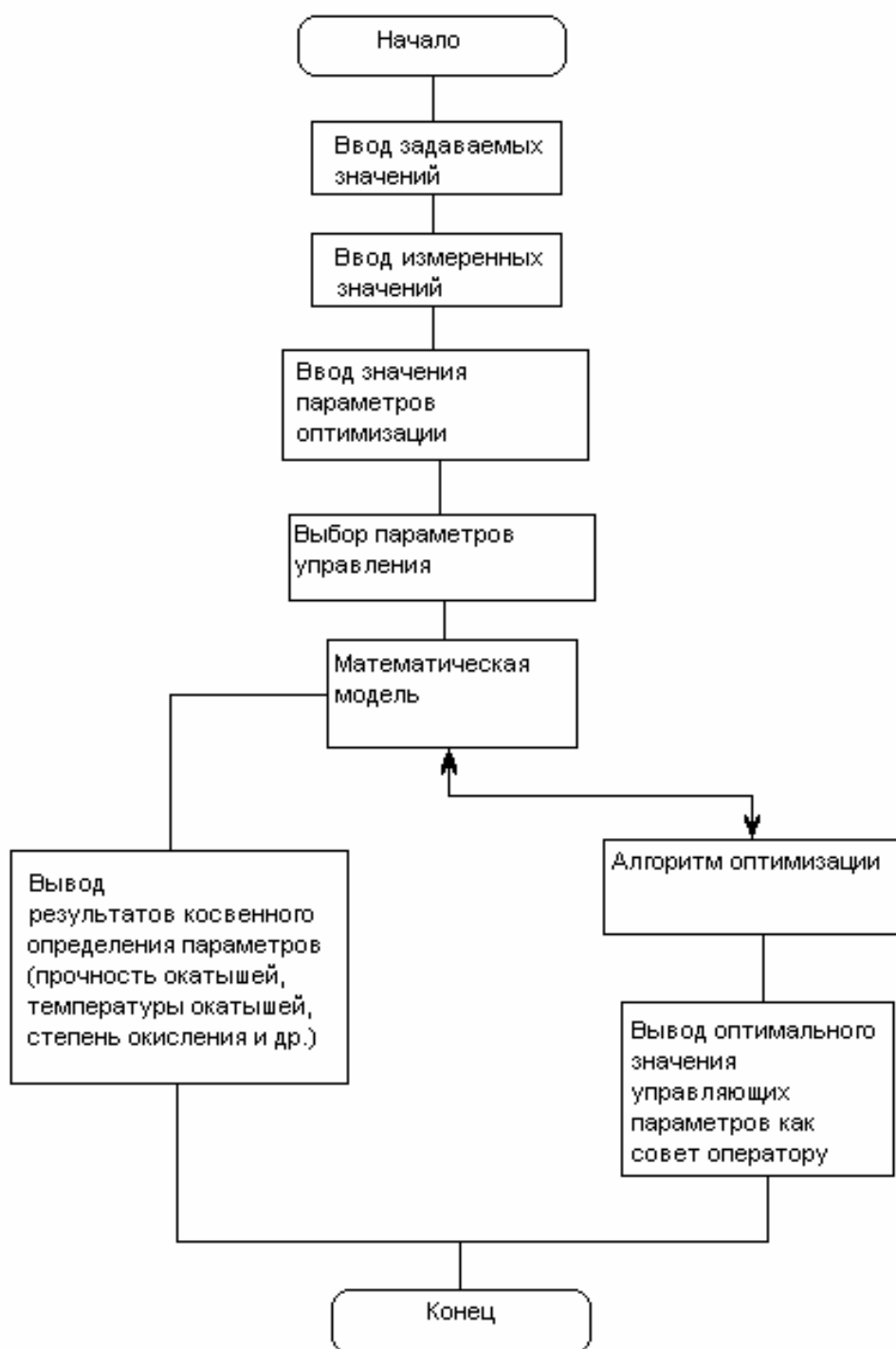


Рис. 8.28 - Схема применения математической модели при управлении обжигом окатышей на конвейерной машине



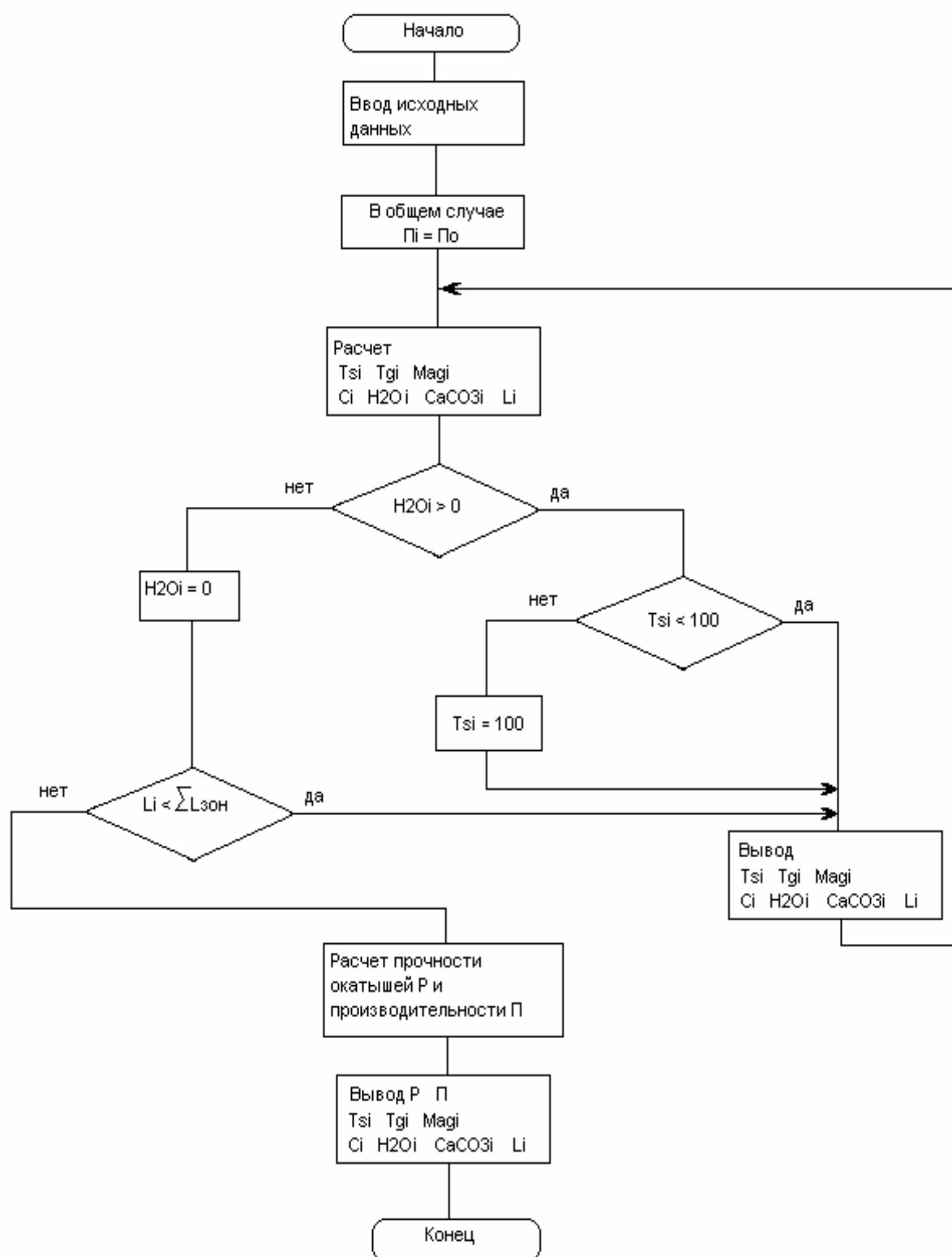


Рис. 8.29 - Алгоритм решения математической модели

Пример графического вывода результатов приведен на рис. 8.30.

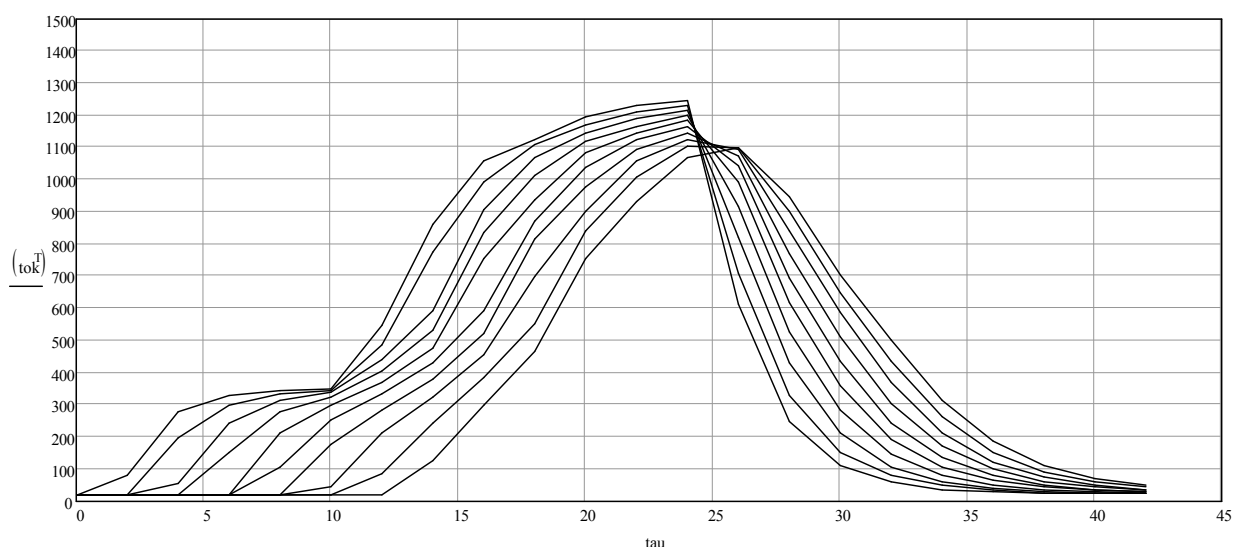


Рис. 8.30 - Распределение температур по длине обжиговой машине (пример графического вывода результатов)

Алгоритм оптимизации представлен на рис. 8.31.

Оператор определяет параметр оптимизации ( $P$ ), например – производительность обжиговой машины. Выбирает параметр управления ( $T$ ), например – скорость обжиговых тележек, задает интервал варьирования параметра управления и шаг изменения.

Так же задается контролирующий (или контролирующие) параметр ( $K$ ), например прочность окатышей и интервал допустимых значений. Остальные технологические параметры задаются как текущие действительные параметры с обжиговой машины или задаются оператором исходя из предполагаемых режимов работы.

С помощью математической модели прогнозируются значения параметра оптимизации  $P$ , контролирующего параметра  $K$  при значениях параметра управления  $T$  с заданным шагом изменения на всем интервале варьирования. Выводятся значения параметра оптимизации  $P$ , контролирующего параметра  $K$  и параметра управления  $T$  в тех случаях, когда значение контролирующего параметра  $K$  находится в интервале допустимых значений.

Из полученного ряда выбирается оптимальное значение, например для производительности – максимальная производительность и выводятся оператору оптимальные значения параметра оптимизации  $P$ , контролирующего параметра  $K$  и параметра управления  $T$ .

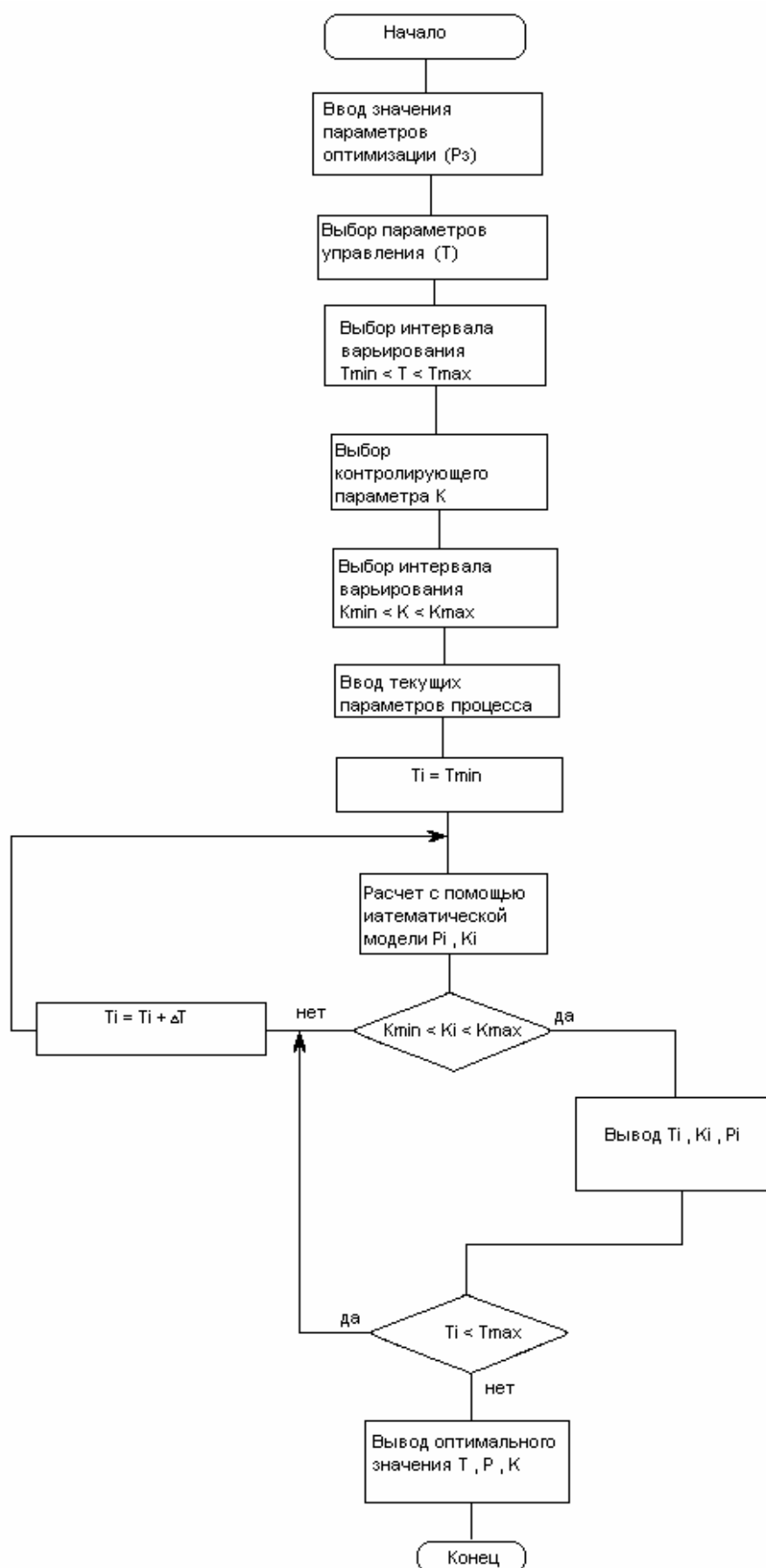


Рис. 8.31 - Алгоритм оптимизации

## **РАЗДЕЛ 9**

### **БЕЗОБЖИГОВЫЕ СПОСОБЫ ОКУСКОВАНИЯ**

#### **9.1 Особенности безобжигового окускования**

В отличие от высокотемпературных способов окускования – агломерации и производства окатышей (при окислительном или восстановительном обжиге), под безобжиговыми способами понимают такие способы, в которых упрочнение или образование связки происходит за счет химических реакций гидратации или карбонизации специально подготовленных материалов (цемента, извести) аналогично процессам, которые происходят в строительных материалах при их твердении. Готовый продукт безобжигового окускования можно получать в виде окатышей или разной формы брикетов. Существенным недостатком этих способов является то, что вредные примеси (сера, мышьяк) остаются в готовом продукте и их необходимо удалять в металлургических агрегатах с использованием дорогого и дефицитного топлива.

В настоящее время накоплен значительный объем дисперсных отходов, содержащих железо, углерод и другие полезные элементы. Эти отходы сосредоточены в шламохранилищах и отвалах на территории металлургических предприятий. Их использование в составе агломерационной шихты ограничено и, более того, негативно отражается на стабильности химического состава и металлургических свойствах агломерата.

В зависимости от крупности исходных материалов (шламов, пылей, прокатных окалин) их формование для безобжигового упрочнения происходит в чашевых или барабанных окомкователях или путем брикетирования. Для дисперсных материалов целесообразно использовать метод окомкования, а для зернистых шихт крупностью 0-10 мм – брикетирование.

В зависимости от свойств вяжущих веществ безобжиговые способы окускования классифицируют на следующие группы: низкотемпературного и автоклавного упрочнения, методы карбонизации.

## 9.2 Общие сведения о вяжущих

Все методы безобжигового окускования предусматривают применение вяжущих веществ. Введение их в шихту и создание оптимальных условий для их твердения позволяет реализовать процесс упрочнения при относительно низких температурах.

Вяжущими веществами называются композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа твердое-жидкое, компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие друг с другом, образуя пластичную массу, превращающуюся при определенных условиях в прочное каменное тело.

Все связующие в зависимости от степени дисперсности делятся на две группы: на основе коллоидно-дисперсных систем (суспензий) – цементы и на основе молекулярно-дисперсных систем (растворов).

Цементы в зависимости от химической природы дисперсионной среды делятся на две группы: на основе воды и на основе неводных растворителей, в том числе и органического происхождения (смолы, пек, деготь и др.), которые не обеспечивают необходимой термической прочности образцов. Наибольшее распространение при безобжиговом окусковании получили вяжущие гидравлического твердения – цементы.

Цемент – это гидравлическое минеральное вяжущее, дающее при твердении очень высокие прочности. Его называют гидравлическим поскольку твердение основано на химической реакции с водой (гидратации). Полученные из цементных минералов и воды твердые соединения в воде нерастворимы (т.е. водостойки). Его называют минеральным, так как исходные материалы, используемые для его получения, минерального происхождения.

Разновидностями цемента являются:

- быстротвердеющий портландцемент, характеризующийся интенсивным нарастанием прочности на следующие сутки после затвердения не менее  $200 \text{ кг/см}^2$ , через трое суток –  $300 \text{ кг/см}^2$ . Повышенная механическая прочность достигается тонким измельчением и добавлением гипса (6-7%). Удельная поверхность цемента –  $4000\text{-}4500 \text{ см}^2/\text{г}$ .

- шлакопортландцемент – продукт совместного помола клинкера, гранулированного доменного шлака (30-70%) и гипса (5%). Удельная

поверхность – 3000 см<sup>2</sup>/г.

- глиноземистый цемент ( $\text{A}_2\text{O}_3$  – 35-55%,  $\text{CaO}$  – 35-45%,  $\text{SiO}_2$  – 5-10%) – быстротвердеющий – через 3 суток 100% конечной прочности.

Вязущим веществом так же является известь. Она используется в автоклавных способах производства безобжиговых окатышей и брикетов.

Различают следующие виды воздушной извести: негашеную комковую, негашеную молотую, гидратную (пушонку), известковое тесто.

Качество извести оценивается по содержанию в ней свободных оксидов кальция и магния. Известь по скорости гашения разделяют на быстрогасящуюся – до 8 мин, среднегасящуюся – менее 25 мин и медленногасящуюся – более 25 мин. За скорость гашения принимают время от момента смешивания порошка извести с водой до момента достижения максимальной температуры этой смеси.

### **9.3 Теоретические основы низкотемпературного упрочнения окатышей и брикетов на цементной связке**

#### **9.3.1 Характеристика компонентов шихт для производства окатышей и брикетов**

Шихта для производства окатышей и брикетов состоит из тонкодисперсных железосодержащих материалов (заполнитель): концентраты, шламы и пыли, образующиеся в доменном, сталеплавильном и прокатном цехах и вяжущих веществ (цемент).

#### **9.3.2 Химико-минералогическая характеристика цемента**

Для изготовления цемента используют известняк и глину. Известняк (75%) измельчают и тщательно перемешивают с глиной (25%).

Дозировка исходных материалов является чрезвычайно трудным процессом, так как содержание извести должно отвечать заданному количеству с точностью до 0,1%.

Правильно составленная шихта, вводится во вращающуюся печь (длиной до 200 м и диаметром до 2-4 м) и обжигается при температуре около 1450°C. При этой температуре материал начинает оплавляться (спекаться), он покидает печь и в виде более или менее крупных комьев клинкера (называемого иногда и портландцементным клинкером). Во время обжига

происходит следующий химический процесс (рис. 9.1).

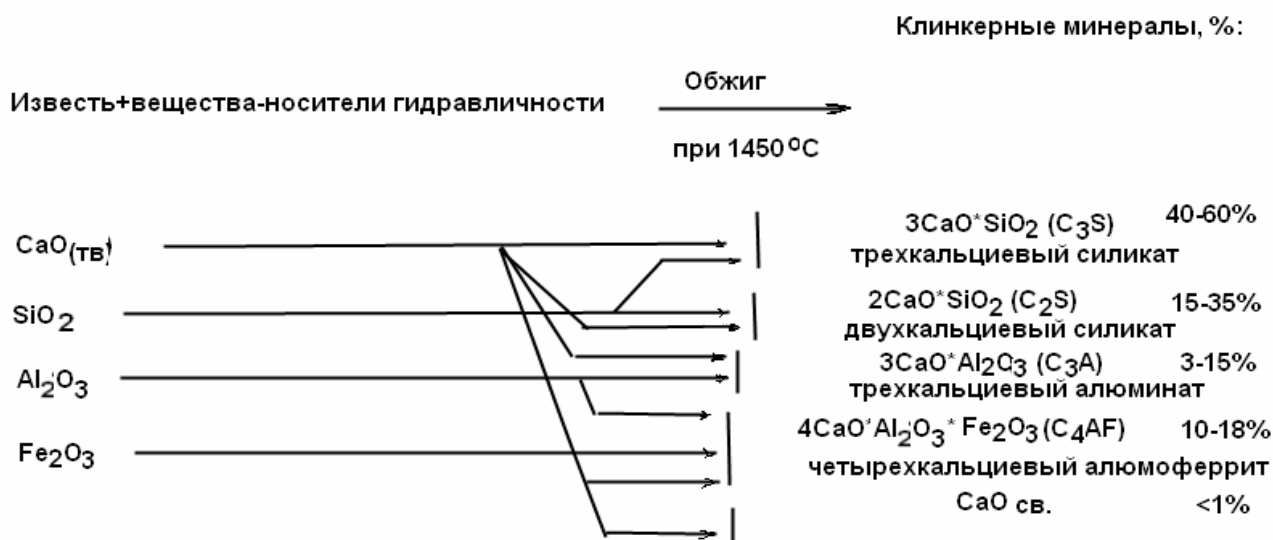


Рис. 9.1 – Схема химических процессов, происходящих во время обжига шихты для производства цемента

В результате этих реакций образуются клинкерные материалы – силикаты кальция. Стоящие в скобках символы представляют собой упрощенный способ написания, принятый в химии цемента. Полученный обжигом клинкер измельчается с небольшой добавкой гипса (максимум 3%).

Размер зерен цемента лежит в пределах от 1 до 100 мкм. Его грансостав лучше оценивать удельной поверхностью. Если просуммировать площадь поверхности зерен в одном грамме цемента, то в зависимости от тонины помола цемента получатся значения от 2000 до 5000  $\text{см}^2/\text{г}$  - (0,2—0,5  $\text{м}^2/\text{г}$ ).

Преобладающая часть цемента в специальных емкостях перевозится автомобильным или железнодорожным транспортом. Все перегрузки производятся пневматическим способом. Меньшая часть цементной продукции доставляется во влаго- и разрывостойких бумажных мешках. Хранится цемент преимущественно в силосах.

В качестве добавки при измельчении клинкера применяют гранулированный доменный шлак. Путем его введения достигаются два преимущества: во-первых, цемент стоит дешевле, так как портландцементный клинкер дороже любой добавки; во-вторых, можно регулировать его специальные свойства.

### 9.3.3 Железосодержащие материалы

По аналогии с бетоном железосодержащие материалы, используемые в шихте для получения брикетов и окатышей, являются заполнителями, т.е. те вещества, которые составляют основную массу брикета или окатыша. Они образуют зернистый скелет, который с помощью раствора цемента в воде превращается в искусственный монолит. Заполнители должны быть прочными и давать прочное сцепление с цементным камнем. Они могут содержать ряд загрязнений, которые влияют на качество готовой продукции.

К первой группе загрязнений относятся прилипшие в виде комьев мелкие частицы, из-за которых заполнитель без дальнейшего обогащения неприменим. Эти загрязнения образовались в шламохранилищах и на складах концентрата. В сухом заполнителе эти примеси обладают высокой прочностью и размягчаются частично при введении воды. Поэтому из-за них происходит прямые или косвенные потери качества окатышей или брикетов.

Ко второй группе относятся загрязнения органического происхождения, которые появляются в следствие попадания гумусовых веществ. Даже в очень малых концентрациях они нарушают процессы твердения цемента.

Важная характеристика заполнителя – это его гранулометрический состав. Знание его необходимо для сравнения с заданным зерновым составом, определяющим пригодность для получения продукции заданного качества.

Зерновой состав железосодержащих заполнителей может существенно колебаться в пределах одного вида, например, прокатной окалины и, тем более, колошниковой пыли, шламов доменного и сталеплавильного производств. Это особенно проявляется во фракциях отдельных зерновых классов. Совершенно ясно, что количество цементного клея, необходимого для смачивания зерен заполнителя и заполнения объема пустот, зависит от зернового состава заполнителей. При мелкозернистом составе требуется повышенный расход цементного клея. Для получения благоприятного зернового состава смешивают железосодержащие компоненты большой и наименьшей крупности. Очевидно, что для уменьшения расхода цемента необходимо при смешивании получать минимальную порозность смеси. Из практики известно, что в такой смеси должно быть около 30% мелкозернистой фракции.



Прочность затвердевшего брикета или окатыша зависит от прочности цементного камня и прочности сцепления цементного камня и заполнителя. Эти два фактора обуславливают понятие гелевидной составляющей. Концентрация гелевидной составляющей зависит от степени гидратации, значения водоцементного отношения (В/Ц) и марки прочности цемента. Если мы установим степень гидратации постоянной (т.е. время и температуру выдержки), то прочность брикета можно рассматривать зависящей только от качества цемента и значения В/Ц. Данные о прочности цемента всегда принимаются для  $V/C = 0,5$ . Из этого следует, что при изменении отношения В/Ц можно получить различную прочность брикета.

В настоящее время формовка брикетов на цементной связке производится на вибропрессах, где осуществляется принцип объемного вибрирования, когда частица тела перемещается в некотором объеме пространства. Вибрирование сочетается с давлением на вибрируемую смесь (0,02-0,1 МПа) с частотой 30-70 Гц и амплитудой 0,2-0,6 мм.

### **9.3.4 Сущность процесса гидратации**

Окатыши или брикеты представляются в основном как трехкомпонентное вещество, состоящее из трех основных составляющих: цемента, воды и заполнителей. Однако при дальнейшем рассмотрении нагляднее представлять их двухкомпонентными системами:

- цементного клея (цемент + вода), переходящего в совершенно новое качество — цементный камень, и
- заполнителей — кусков и зерен различной величины, скрепляемых и объединяемых цементным клеем.

Свойства брикетов и окатышей как в состоянии смеси, так и в затвердевшем виде находятся под сильным влиянием этих двух компонентов. Большее влияние при этом оказывает цементный клей.

Под гидратацией понимают реакции клинкерных составляющих с водой. При этом образуются твердые новообразования – гидраты, которые заполняют первоначально залитый цементом и водой объем плотным наложением гелевых частиц, вызывающих упрочнение.

Твердение цемента — очень сложный физико-химический процесс. Гидратацию рассмотрим в двух аспектах: как пространственный процесс (какие объемы занимают новообразования и какую структуру они имеют) и

как химический процесс (каков состав новообразования).

Необходимо различать следующие процессы.

Цементные частицы в виде дробленых зерен окружены водой затворения, объем которой относительно велик (50—70 объемных процентов). Этот объем заполняется новообразованиями, чтобы возникла прочная, структура (цементный камень). Благодаря химическим реакциям с водой уже через несколько минут возникают как на поверхности зерен, так и в воде иглообразные кристаллы. Через 6 часов уже образуется так много кристаллов, что между цементными зернами возникают пространственные связи.

Через 8-10 часов весь объем между постепенно уменьшающимися зернами цемента заполнен скелетом иглообразных кристаллов, который вследствие возникновения из  $C_3A$  называется также «алюминатной структурой». Будучи до сих пор пластичной, масса начинает застывать, и происходит быстрое нарастание прочности. В оставшихся пустотах возникают одновременно продукты гидратации клинкерных минералов  $C_3S$  и  $C_2S$ . Последние образуют однородный чрезвычайно тонкопористый ворс из очень малых кристаллов, так называемую силикатную структуру. Значение этой структуры все более увеличивается. Она является собственно носителем прочности цементного камня и приблизительно через сутки начинает вытеснять алюминатную структуру. В возрасте 28 суток (обычный срок испытания цемента и бетона) обнаруживается только силикатная структура.

К этому времени процесс гидратации еще не закончен, в ряде случаев он может продолжаться годы.

Возникновение продуктов гидратации рассматривают как гелеобразование, а продукты гидратации — как гель. Скорость, с которой протекают эти процессы, зависит от:

- крупности цементных зерен (тонины помола цемента);
- минерального состава клинкера цемента;
- количества воды, которым замешивается цемент;
- температуры гидратации;
- введения добавок.

Для полной гидратации цементного зерна необходимо присутствие 0,4-кратного количества воды от его массы. Только 60% {т. е. 0,25 массы цемента) связывается химически. Остальные 40% исходной воды остаются в

порах геля (гелевые поры) слабо связанными. Размер гелевых пор около  $3 \cdot 10^{-7}$  мм. Они неизбежны и служат причиной тонко-пористого строения гелевой массы. При химическом связывании вода, в какой-то мере, претерпевает объемную усадку, которая составляет приблизительно 1/4 ее первоначального объема. Поэтому плотный объем геля (без пор) на такую величину меньше суммы объемов исходных компонентов цемента и воды. Этот процесс называют усадкой, а освобождающийся в цементном камне объем — объемом усадки. Именно этот объем пор заполняется водой. При полной гидратации цементного клея получаем гель, объем которого примерно на 30% состоит из пор. Схематически объемные изменения представлены на рис. 9.2

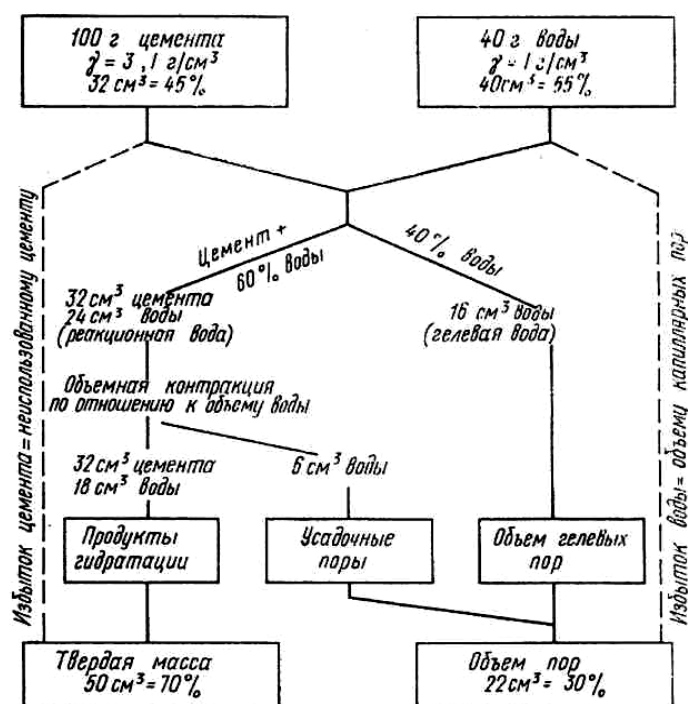


Рис. 9.2 - Гидратация цемента в цементный клей (представлена на примере объемных изменений цементного клея, состоящего из 100 г цемента и 40 г воды — В/Ц = 0,4)

Если количество цемента больше, при постоянном отношении В/Ц количество воды будет недостаточным, чтобы полностью гидратировались цементные зерна, и в цементном камне останутся непрореагировавшие зерна цемента. При большем количестве воды часть ее не участвует в процессе гидратации и образует в цементном камне так называемые капиллярные

поры диаметром около  $10^{-3}$  мм, которые на несколько порядков больше гелевых пор. Примерно таких же размеров достигают и пустоты, возникающие в результате уже упомянутой усадки. Таким образом, соотношение масс воды и цемента в значительной мере определяет структурные отношения в цементном камне. Пользуясь этим соотношением, можно определить важнейшие физические свойства цементного камня. Поэтому соотношение:

**масса воды/масса цемента = водоцементное отношение (В/Ц)**

имеет определяющее значение в технологии бетона

На рис. 9.3 представлены объемные соотношения при различных значениях В/Ц и предельно возможной степени гидратации. Можно видеть, что суммарная пористость цементного камня тем больше, чем больше значение В/Ц.

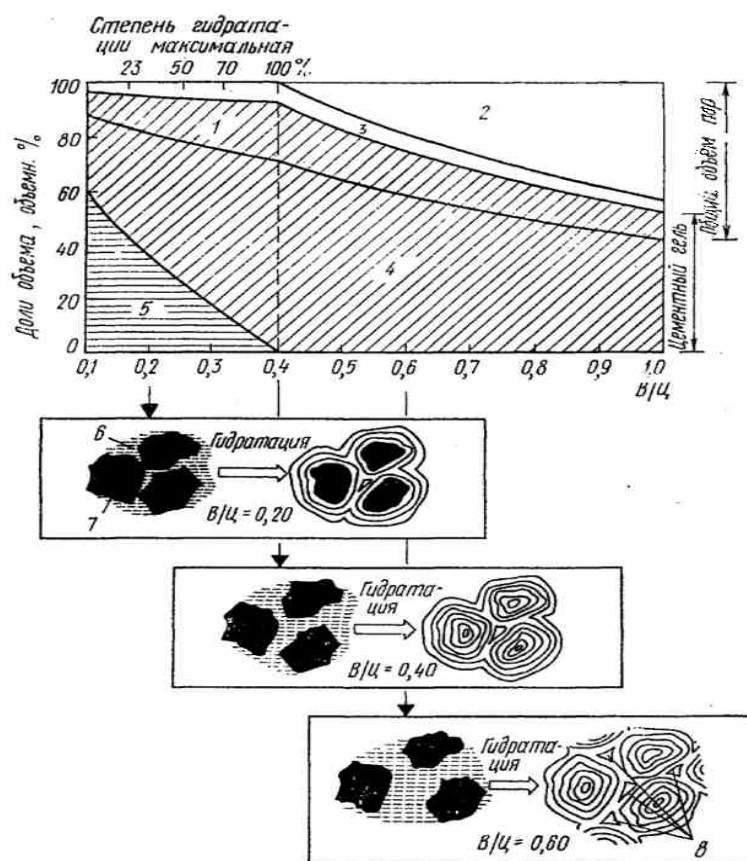


Рис. 9.3 - Объемные соотношения в цементном камне при различном В/Ц и максимально возможной степени гидратации (диаграмма и схема)

1 — объем гелевых пор; 2 — объем капиллярных пор; 3 — объем усадочных пор; 4 — масса геля; 5 — неиспользованный цемент; 6 — вода; 7 — цементное зерно; 8 — капиллярные поры (вода)

Все изложенное здесь позволяет вывести некоторые важные закономерности, характерные для цементного камня:

- процесс гидратации протекает постепенно;
- получающийся в результате цементный камень, хотя и является твердым телом, но имеет тонкопористую структуру;
- в цементном камне различают поровое пространство усадки и геля (которые неизбежны) и капиллярное поровое пространство (возникающее в увеличивающемся объеме, если цементный клей содержит более 0,4-кратного по отношению к цементу количества воды, т. е. если он подвержен влиянию водоцементного отношения).
- По значению В/Ц цементного клея можно оценить пористость возникающего из него цементного камня и сделать выводы о его физических свойствах.

Гидратация, как химический процесс. Рассмотрим гидротацию как химический процесс. Известно, что цемент в основном состоит четырех клинкерных минералов:  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ . При затворении цемента водой, протекают следующие процессы:

для  $C_3S$



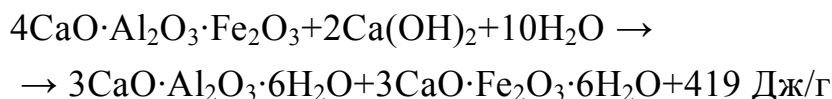
для  $C_2S$



для  $C_3A$



для  $C_4AF$



Возникающие таким образом продукты гидратации представляют собой уже упомянутый гель. Для простоты обозначают их так же, как и клинкерные минералы, из которых они возникли (например, силикат кальция — гидросиликаты кальция). Продукты гидратации отдельных минералов имеют специфические свойства, знание которых необходимо для дальнейшего понимания процесса твердения.

Анализ уравнений реакций позволяет сделать некоторые важные заключения. Во-первых, при гидратации возникают совершенно новые вещества. В процессе взаимодействия клинкерных минералов  $C_3S$  и  $C_2S$  с

водой образуются гидросиликаты кальция и, кроме того, гашеная известь  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ , остающаяся внутри цементного камня.

При гидратации выделяется теплота. По интенсивности тепловыделения клинкерные минералы располагаются в такой последовательности:

$\text{C}_2\text{S}$	206 Дж/г
$\text{C}_2\text{AF}$	419 Дж/г
$\text{C}_3\text{S}$	502 Дж/г
$\text{C}_3\text{A}$	867 Дж/г

Продукты гидратации клинкерных минералов различаются также по прочности. Главными носителями прочности являются силикаты кальция. Особенно интересно, что клинкерный минерал с быстрым нарастанием прочности ( $\text{C}_3\text{S}$ ) выделяет большее количество теплоты (502 Дж/г), чем клинкерный минерал с более медленным нарастанием прочности ( $\text{C}_2\text{S}$  — 206 Дж/г).

### 9.3.5 Свойства цементного камня

Элементарное представление о возникновении прочности цементного камня можно составить по нашим воспоминаниям об игре с песком в детстве: чем мельче песок, смешанный с определенным количеством воды, тем прочнее изготовленные из смеси образцы.

Степень влияния тонких слоев на прочность сцепления может быть определена по трудности отделения друг от друга двух сложенных влажных стеклянных пластин. И в цементном геле пленки воды на поверхности гелевых частичек играют аналогичную роль, причем благодаря огромной удельной поверхности гелевых частиц (200—300 м<sup>2</sup>/г, а песок имеет поверхность 20-30 см<sup>2</sup>/г), цементный камень достигает прочности 100 МПа и выше. Помимо действия водных пленок другие поверхностные силы также участвуют в создании прочности. Не последнюю роль играет и сцепление гелевых частиц друг с другом.

Существует однозначная связь между концентрацией гелевидных составляющих и прочностью цементного камня. Эта связь настолько сильна, что даже при различных значениях В/Ц в цементном клее она не нарушается рис. 9.4. Необходимо, однако, учитывать, что цементный клей с большими значениями В/Ц, т. е. с более высоким содержанием воды, исчерпывает свою

гидратационную способность при меньшей концентрации гелевых составляющих, чем цементный клей с малым В/Ц. Обратите внимание на то, что на горизонтальной оси отложена концентрация составляющих, а не время (рис. 9.5) в основе которого лежат значения, взятые из рис. 9.4. Здесь одинаковая концентрация гелевых составляющих и, следовательно, одинаковая прочность, которая из-за различных значений В/Ц наблюдается в различное время (представлена пунктиром).

Цемент только тогда полностью будет гидратирован, когда он затворен водой, количество которой соответствует не менее 40% массы цемента ( $\text{В/Ц} = 0,4$ ), при меньшем количестве воды цемент гидратируется неполностью.

Возникает вопрос, каким образом все же достигается такая высокая прочность (рис. 9.4, 9.5) при  $\text{В/Ц} < 0,4$ . Как видно из рис. 9.5, концентрация гелевых составляющих  $K_3$  недостижима в цементном клее с  $\text{В/Ц} = 0,4$  даже после 28 сут. У цементного клея со значением  $\text{В/Ц} = 0,32$  прочность только немного увеличится, так как 100%-ная гидратация невозможна из-за недостатка воды: негидратированные зерна цемента сохранятся в массе геля. Напротив, цементный камень с  $\text{В/Ц} = 0,4$  будет гидратироваться далее, концентрация гелевых составляющих будет продолжать расти, достигнет значения  $K_3$ , и тем самым соответственно будет достигнута высокая прочность. Наивысшая возможная концентрация гелевых составляющих соответствует значению, которое достигается при полной гидратации цементного камня с  $\text{В/Ц} = 0,4$ . И при меньших В/Ц максимально достижима только эта концентрация гелевых составляющих. При этом видно, что значения  $\text{В/Ц} < 0,4$  целесообразно принимать лишь тогда, когда необходимо повышение прочности в короткие сроки. Способность цемента к твердению при этом полностью не используется, поскольку часть его выполняет функции заполнителя.

Еще один фактор влияет на скорость роста концентрации гелевых составляющих — температура. При этом не имеет значения, произошло ли повышение температуры за счет поступления теплоты извне или за счет собственного тепловыделения при гидратации. При температурах ниже  $5^\circ \text{C}$  гидратация практически не происходит. С повышением температуры она протекает быстрее. За счет ускоренного твердения бетона производительность увеличивается. Однако важно следить, чтобы при высоких температурах вода не удалялась из бетона, так как иначе гидратация прекращается. Напротив, низкие температуры замедляют твердение. В этом случае целесообразно

использовать добавки, ускоряющие твердение. И так:

- прочность цементного камня зависит от концентрации гелевндных составляющих;
- в цементных клеях с различным водосодержанием концентрация гелеобразных составляющих нарастает с неодинаковой скоростью (более высокое значение В/Ц замедляет скорость);
- при одинаковой длительности твердения достигается более высокая концентрация гелевых новообразований и тем самым большая прочность при меньших В/Ц;
- максимально возможная концентрация гелевндных составляющих наблюдается у полностью гидратированного цементного камня с  $В/Ц = 0,4$ ;
- при значениях  $В/Д < 0,4$  эта максимальная концентрация вследствие незначительности заполняемого объема и избытка цемента достигается раньше. Поэтому очень быстро набираются высокие прочности;
- при  $В/Ц > 0,4$  в случае полной гидратации (цемент использован полностью) прочность, которая может быть достигнута, будет тем ниже, чем выше значение В/Ц;
- путем повышения температуры твердение цементного камня может быть усилено.

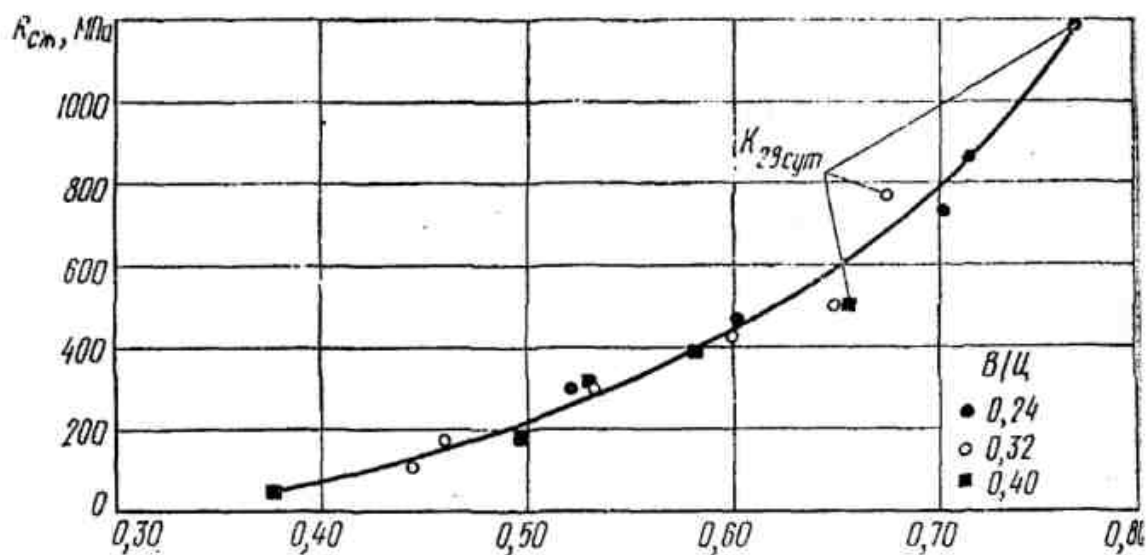


Рис. 9.4 - Зависимость предела прочности при сжатии цементного камня от концентрации гелевндных составляющих



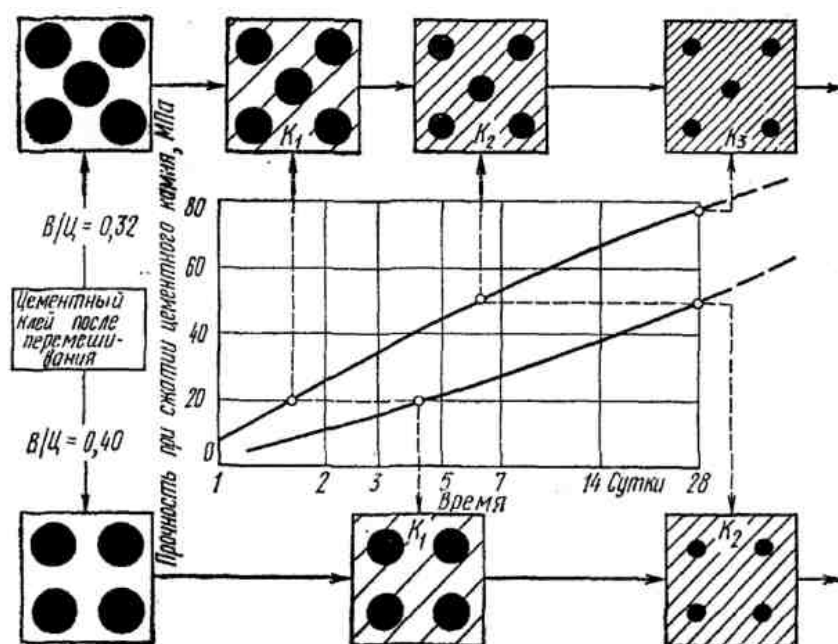


Рис. 9.5 - Зависимость предела прочности при сжатии цементного камня и концентрации гелевидных составляющих ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) от времени твердения

### 9.3.6 Особенности окускования с цементными связками

Окомкование шихт с цементной связкой имеет ряд особенностей в сравнении с обычными методами. Основное отличие заключено в разном характере сил, обуславливающих сцепление частиц. Существенно возрастает доля коллоидно-механических сил и химических связей вследствие заметного развития процессов, сопровождающих гидратацию.

Существенно отличаются (снижаются) требования к степени измельчения материалов, поскольку по аналогии с получением бетона, допускается не более 5% зерен мелкого заполнителя. Последнее подтверждено возможностью получения железорудных окатышей на цементной связке из смеси грубых и тонкоизмельченных концентратов (метод Гренгколд).

При безобжиговом окусковании эффективным приемом является механическая активация компонентов шихты, в том числе и цемента. Это резко увеличивает реакционную способность цемента, конечную прочность продукта и снижает продолжительность выдержки для набора требуемой прочности.

Важная особенность безобжиговых способов окускования заключается в том, что они универсальны по отношению к шихтам различных

химического и минералогического составов. Если отсутствует химическое взаимодействие между продуктами гидратации и железосодержащей частью шихты, то прочность готовых брикетов или окатышей будет определяться типом и качеством связующего и, в меньшей мере, природой окусковываемого сырья.

Из компонентов металлургических шихт активно с продуктами гидратации цемента могут взаимодействовать известняк и кварц. При этом в результате сращивания их образуется прочный межфазный контакт. Более сильно это проявляется для пористых заполнителей, где получает развитие деформация геля в поры.

При окомковании в безобжиговых методах окускования необходимо определенное соответствие между временем окомкования и гидратацией вяжущего. Грануляция должна быть завершена до того, как вяжущее потеряет способность к обратному восстановлению механически разрушенных структур. Если в процессе окомкования успевают возникнуть кристаллическая структура гидратных новообразований, то результаты грануляции и последующего упрочнения окатышей ухудшаются.

## **9.4 Брикетирование**

Важным фактором развития металлургической промышленности с позиции ее обеспечения сырьевыми материалами является расширение использования вторичного сырья – отходов производства черной и цветной металлургии. В агломерационном, доменном и сталеплавильном производствах железосодержащие шламы и пыли составляют 2-5% на тонну готовой продукции.

Одним из рациональных способов подготовки их к использованию является брикетирование. Отличительной особенностью процесса брикетирования является возможность изготовления брикетов из шихтовых смесей, эффективных для основных агрегатов металлургического передела.

По технологическому назначению металлургические брикеты можно разделить на три класса.

К первому классу относятся самовосстанавливающиеся брикеты, в которых содержатся оксиды железа и углерод, идущий на восстановление и науглероживание восстановленного железа. Теоретические основы

эффективности использования самовосстанавливающихся железорудных окискованных материалов приведены в разделе 8.

Ко второму классу относятся металлургические брикеты, основой которых является восстановленное железо, оксиды железа, флюсы и вяжущее. Исходными материалами являются: чугунная стружка, чугунная дробь, металлоотсевы, дробленая стальная стружка, окалина и др.

К третьему классу относятся брикеты для промывки металлоприемников доменных печей. Основой их является прокатная окалина, имеющее высокое содержание железа общего, закиси железа (до 60%) или оксиды марганца, а также титаносодержащие компоненты для наращивания гарнисажа.

#### **9.4.1 Брикетиrowание методом вибропрессования**

Прочность брикета на цементной связке, полученного из одинаковых материалов и правильном их соотношении, определяется плотностью брикета.

$$R_{\sigma} = K_1 \cdot \frac{V_{ц}}{B + V_{п}}, \quad (9.1)$$

где  $K_1$  – коэффициент, зависящий от качества материалов, условий его изготовления и твердения;  $V_{ц}$  – расход цемента;  $B$  – расход воды;  $V_{п}$  – объем пор в брикете.

Смысл же зависимости прочности от В/Ц заключается в том, что последняя в значительной мере определяет плотность готового брикета. Действительно, для полной гидратации цемента необходимо 10-15% воды от веса вяжущего. Избыточная (не прореагировавшая с цементом) вода — основной источник пористости брикета. Более плотная укладка смеси способствует ускорению нарастания прочности брикета.

Опытами установлено, что уменьшение плотности на 5% снижает прочность примерно на 30%, а при пористости 10% прочность уменьшается более чем в два раза. Грубо можно считать, что изменение плотности брикета на 1% изменяет его прочность на 5%.

Вибрация в технологии брикетирования принято называть механические колебания, имеющие частоту более одного цикла в секунду. При уплотнении смесей используются вибрации в диапазоне частот от 10 до

350 гц.

Колебания, при которых рассматриваемая точка тела не остается ни на прямой, ни в плоскости, а перемещается в некотором объеме пространства, называются объемной вибрацией.

В практике уплотнения смесей объемным вибрированием называют иногда способ формования изделий на вибростолах, поскольку при этом весь объем смеси одновременно подвергается колебаниям.

Формование включает два основных технологических процесса: смеси придается форма, а затем она уплотняется до требуемого предела, обеспечивая заданные плотность и прочность брикета. Оба этих процесса протекают одновременно и не могут быть отделены один от другого.

Качество виброуплотнения смеси зависит, с одной стороны, от ее консистенции, а с другой —от способа и режима вибрирования.

На качество смеси влияют вид цемента и тонкость его помола, форма, размеры и характер поверхности частиц заполнителя, количественные соотношения всех составляющих материалов (заполнителей, вяжущего, воды, добавок), способ и качество перемешивания, температура и влажность среды, а также время выдержки смеси до уплотнения.

Из явлений физико-химического характера большое значение при уплотнении имеет тиксотропия. Под этим термином понимают способность коллоидных растворов обратимо загустевать и соответственно разжижаться при механическом воздействии (перемешивании, встряхивании). Как известно, в процессе взаимодействия цемента с водой образуются коллоидные материалы, большая часть которых находится в виде геля. Явление тиксотропии при вибрировании смеси способствует заполнению промежутков между частицами заполнителя разжиженным цементным тестом.

Внутри вибрируемой смеси на частицы ее действуют силы внутреннего трения, сцепления, инерции, реакции формы и тяжести. Из всех этих сил лишь сила тяжести имеет стремление уплотнить смесь в определенном направлении.

Это положительное влияние еще больше увеличивается в результате того, что при распространении волн колебаний в смеси ослабляется вредное влияние сил внутреннего трения. Вследствие их уменьшения и тиксотропных свойств вибрируемая смесь приобретает некоторые свойства жидкости. Из

нее выделяется воздух, который перед уплотнением занимает 10—12% объема смеси. Она может принять любую форму и создает давление на стенки формы, которое подчиняется законам гидростатики. При этом тяжелые частицы перемещаются вниз, а более легкие могут всплывать вверх.

Степень перехода смеси в жидкое состояние зависит от того, как уменьшилось внутреннее трение между частицами в результате воздействия волн колебаний, передаваемых от вибратора. Уплотнение возможно тогда, когда происходит взаимное смещение частиц и число этих смещений достаточно велико, чтобы полностью реализовать вероятность перемещений каждой из них в наиболее устойчивое положение.

Вибрация не только взаимно сближает частицы, но и способствует более равномерному распределению жидкой фазы и лучшему смачиванию зерен цемента. Она, безусловно, улучшает качество смеси, но ни в какой мере не является средством исправления тех недостатков, которые были допущены во время подготовительных операций.

После прекращения вибрирования все компоненты смеси перестают смещаться, образуя связное тело - свежесформованный брикет.

Для эффективного уплотнения шихтовой смеси заданной консистенции необходим определенный режим колебаний (интенсивность, продолжительность). Если они недостаточно интенсивны, то смесь не приобретает свойств жидкости и уплотнения; не будет или оно будет недостаточным. Слишком большая интенсивность и продолжительность колебаний может вызвать нарушение однородности смеси (расслоение) и ухудшить ее уплотнение. Таким образом, сущность виброуплотнения заключается в том, что шихтовой смеси сообщаются колебания необходимой интенсивности и продолжительности. Под их влиянием уменьшается внутреннее трение, и она самоуплотняется. Знание условий и законов взаимодействия ее с вибрирующим органом должно быть использовано для передачи смеси колебаний возможно большей интенсивности и равномерного распределения их в формируемом объеме. Сочетание вибрации с оптимальным давлением на смесь улучшает процесс уплотнения.

Полный эффект от вибрационного воздействия зависит от времени – продолжительности уплотнения. В начале формирования смесь уплотняется быстро, затем нарастание плотности замедляется и может совсем

прекратиться, если интенсивность воздействия не изменится или достигнуто максимально возможное уплотнение (рис. 9.6).

Иногда при длительном вибропрессовании подвижных и плохо подобранных по составу смесей может наступить их расслоение и качество брикетов снизится (штриховая линия на рис. 9.6)

Время, после которого плотность и прочность практически не нарастают, и соответствует оптимальной продолжительности уплотнения. При значениях ниже той величины смесь будет недоуплотнена, и следовательно, прочностные возможности ее компонентов не будут полностью использованы. Большая продолжительность формования заметного повышения прочности не дает (рис. 9.6). Это бесполезно, а иногда даже вредно (перерасход энергии, непроизводительное использование оборудования, более длительное воздействие шумов и вибраций на обслуживающий персонал).

В связи с тем, что небольшое сокращение продолжительности формования по сравнению с оптимальной сопровождается при виброуплотнении заметным снижением прочности то, чтобы избежать недоуплотнения смеси в тех случаях, когда оптимальную продолжительность установить трудно, смесь лучше «перевибрировать». Продолжительность формования всегда должна быть не меньше оптимальной.

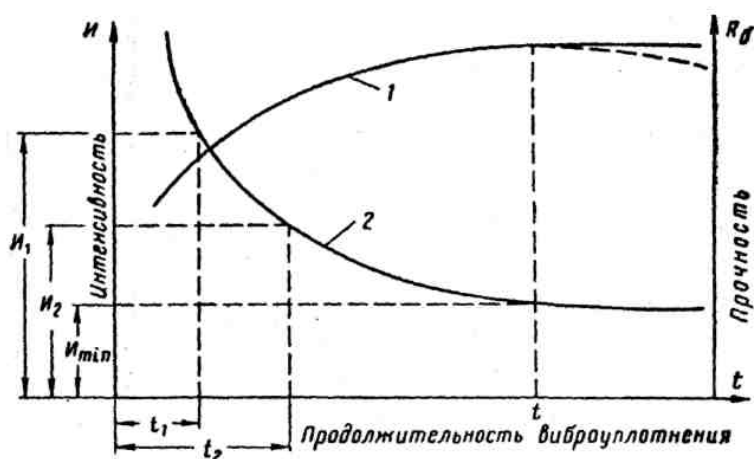


Рис. 9.6 - Влияние продолжительности виброуплотнения на прочность брикетов (1) и интенсивность вибрирования (2)

### 9.4.2 Брикетирование в валковых прессах

Брикетирование в валковых прессах представляет собой сложный физико-химический процесс взаимодействия разрозненных твердых частиц. Структура брикета создается путем непосредственных контактов зерен или через прослойки связующего вещества или воды за счет усилий прессования.

Формирование брикетов со связующими можно рассматривать как один из видов склеивания. Прилипание как начальная стадия процесса склеивания связана с образованием клейкой пленки на поверхности твердых частиц. Дальнейшие процессы приводят к структурированию клея до его максимальной прочности. При этом имеют значение гранулометрический состав или удельная поверхность шихты брикетируемой шихты. Увеличение поверхности шихты приводит к перерасходу связующих веществ.

Процесс упрочнения брикетной смеси можно представить следующим образом. Первыми уплотняются верхние слои, которые непосредственно контактируют с пуансоном. Давление прессования распространяется как импульсная волна, уменьшаясь по высоте брикета. Уплотнение прекращается вследствие усиления трения между частицами шихты, что увеличивает сопротивление приложенному давлению. На прочность брикетов позитивно влияет увеличение времени брикетирования. После снятия давления происходит неравномерное расширение брикета. Структурная прочность брикета окончательно формируется в процессе охлаждения.

Уплотнение шихт без связующих основывается на образовании адгезионного комплекса за счет высоких давлений прессования. Наиболее распространено при брикетировании бурого угля.

Для уплотнения брикетной смеси обычно используют валковые прессы, развивающие усилие прессования 20-50 МПа. (рис. 9.7)

Начальная толщина слоя шихты  $V_n$  за счет приложенных усилий прессования уменьшается до минимального значения  $V_m$ . Эта величина соответствует рабочему зазору между валками на линии АА. Для обеспечения максимальной передачи усилий прессования в брикет  $V_m$  не должна превышать 1-2 мм. Угол, образованный между радиусом  $R_v$  и линией центров АА, называется углом зоны обжатия. Его наибольшее значение находится в интервале 7-9°. При уменьшении усилий прессования начинается процесс пружинного расширения, которое соответствует размеру готового брикета.

Скорости обжатия шихты и расширения брикета равняются:

$$v_B^{об} = 2 \cdot v_b \cdot \sin \beta, \quad (9.2)$$

где  $v_b$  - скорость валков:  $v_b = \pi R n / 30$ .

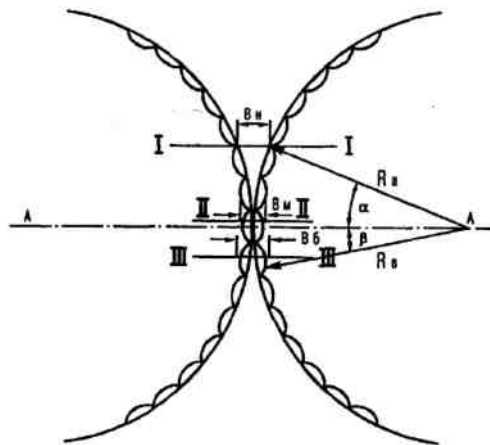


Рис. 9.7 - Схема процесса получения брикетов в валковом прессе

Продолжительность образования брикета равна:

$$\tau = \frac{30 \cdot (\alpha + \beta)}{\pi \cdot n_g}, \quad (9.3)$$

Продолжительность образования брикета составляет в среднем 0,4-0,5 с, из которых на обжатие приходится 0,3-0,4 с, а на пружинное расширение – около 0,1 с.

Передача давления в глубину брикета зависит от пластичности шихты, объема брикета и гранулометрического состава угля. Для обеспечения хорошего уплотнения внутренних слоев брикета прежде всего необходимо использовать пресс-формы малого объема (30-50 см<sup>3</sup>), не допускать большого зазора между валками (более 2 мм) и износа поверхности формующих элементов.

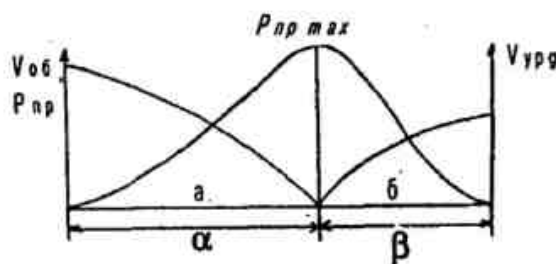


Рис. 9.8 – График изменения скорости и усилий прессования между валками:

а и α – зона обжатия шихты; б и β – зона пружинного расширения брикета



Производительность валкового пресса определяется как:

$$Q = 0,36 \cdot b \cdot B_M \cdot \gamma_{об} \cdot v_{\epsilon}, \quad (9.4)$$

где  $b$  - ширина валков, см;

$B_M$  - величина максимального сжатия шихты (толщина брикета), см;

$\gamma_{об}$  - объемная масса сжатого слоя шихты (брикета), г/см<sup>3</sup>;

$v_{\epsilon}$  - окружная скорость валков, м/с.

$$Q = 6 \cdot 10^{-4} \cdot n_B \cdot i \cdot g, \quad (9.5)$$

где  $n_B$  - частота оборотов валков, об/мин;

$i$  - число пресс-форм на цилиндрической поверхности валков;

$g$  - масса брикета, г.

Число пресс-форм можно вычислить по формуле:

$$i = 2 \cdot \pi \cdot R_B \cdot b \cdot \frac{\xi}{S \cdot l}, \quad (9.6)$$

где  $S$  - ширина пресс-формы (размер по окружности валка), м;

$l$  - длина пресс-формы (размер вдоль образующей валка), м;

$\xi$  - степень использования поверхности валков, которая составляет 0,9-0,95.

## 9.5 Автоклавные методы

Идея метода автоклавной обработки и ее осуществление принадлежат Шумахеру (1882 г.). Способы автоклавирования предусматривают обработку окатышей или брикетов при температурах выше 100°C. Для предотвращения высыхания образцов и создания оптимальных условий гидратации создается внешнее давление паров воды, превышающее атмосферное. Наиболее распространенным вяжущим в автоклавных способах является известь. Известь реагирует с кремнеземом шихты и другими ее компонентами в присутствии влаги с образованием продуктов, сходных с образующимися при гидратации цементов:



Автоклавное упрочнение возможно в атмосфере как насыщенного, так и ненасыщенного пара.

Взаимодействие между известью и кремнеземом начинается после их

растворения в воде. Разный характер растворимости этих веществ при повышении температуры приводит к тому, что вначале реакция протекает в насыщенном по извести растворе. В этих условиях устойчивы высокоосновные гидросиликаты. После связывания извести повышается относительная концентрация кремнезема и образуются менее основные гидросиликаты. Гидросиликаты кальция представлены веществом с размером частиц 100-300 Å.

Второй период характеризуется постоянством температуры и давления в автоклаве (изотермическая выдержка). В этот период максимально развиваются химические и физико-химические превращения, обуславливающие твердение известково-кремнеземистых смесей.

Третий период начинается с момента прекращения подачи пара в автоклав и заканчивается понижением избыточного давления до нуля и извлечением образцов.

Для первого периода автоклавной обработки характерно:

- интенсивная конденсация пара при соприкосновении с холодными продуктами вплоть до температуры 100 °С. Этот процесс резко снижает прочность изделий;
- возникновение термических напряжений, обусловленных разницей температур пара и продуктов, что вызывает снижение их прочности;
- присутствие воздуха в автоклаве понижает температуру на 5-8°С и уменьшает прочность изделий.

Во втором и третьем периодах в изделиях, содержащих полностью погашенную известь или цемент, процессы упрочнения происходят во времени.

Таким образом, для качества изделия, обрабатываемого в автоклаве, существует критическая скорость нагрева и охлаждения, продолжительность обработки, а также температура и давление пара.

Эти методы используются для упрочнения брикетов и окатышей. В качестве связки используется известь, как с добавками так и без добавок. В получении окатышей с использованием извести можно выделить способ КОБО (Швеция) и Мичиганского университета (США). Сущность процессов заключается в том, что сырые окатыши, полученные с добавкой до 10% гашеной или негашеной извести, до 10% цемента, подсушиваются, их

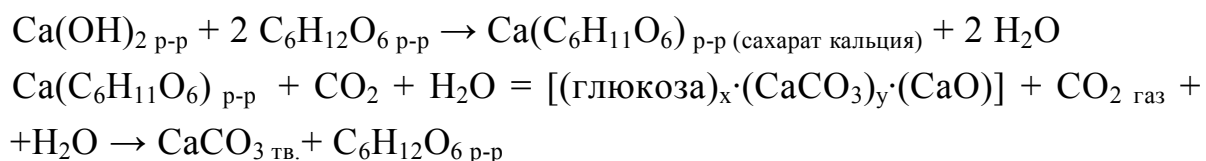
предварительно выдерживают и подают в автоклав, где выдерживают при температуре 150-230°C в течение 6-24 часов. Готовые окатыши диаметром 12 мм содержат 7-10% связующего и имеют прочность на сжатие 150-200 кг/окатыш. Особенностью технологии Мичиганского университета является то, что в качестве связующего используется гашенная известь, а в качестве добавки к извести применяют гидроксиды или карбонаты щелочных металлов. Автоклавную обработку ведут при температурах до 370°C.

## 9.6 Метод карбонизации

Этот метод упрочнения окатышей основан на взаимодействии гидрата окиси кальция и углекислого газа. Процесс естественного твердения извести протекает на воздухе. Однако из-за малой концентрации CO<sub>2</sub> в воздухе (до 0,03%) и образования твердой корки CaCO<sub>3</sub> диффузия CO<sub>2</sub> внутрь куска затрудняется и процесс карбонизации протекает медленно.

Значительный прогресс в улучшении этого способа был достигнут когда был разработан химико-каталитический процесс производства рудно-топливных гранул, состоящих из железорудного концентрата и твердого топлива.

Сущность химико-каталитического метода упрочнения окатышей состоит в том, что взаимодействие Ca(OH)<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> осуществляется в присутствии катализатора, которым служит меласса (отход свекольно-сахарного производства).



Механизм реакции состоит в образовании промежуточных сахарита кальция и коллоидного комплекса с последующим их разрушением и выделением конечных продуктов. Добавка мелассы (0,001%) приводит к снижению межфазного натяжения на границе твердая фаза – раствор и уменьшению размеров зародышей. Это обуславливает получение прочной структуры связки (карбоната кальция).

## РАЗДЕЛ 10

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ С ДОБАВКОЙ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА И СВЯЗАННЫЕ С ЭТИМ ИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### 10.1 Физико-химическая модель обжига железорудных окатышей из шихт с добавкой твердого топлива

Твердое топливо в составе окатышей выполняет две функции: энергоноситель для выделения теплоты и создание необходимых температурных условий для термической обработки окатышей (внутренний источник теплоты) и как компонент шихты, необходимый для протекания физико-химических процессов в отдельном окатыше и обрабатываемом слое. Поэтому выбор топлива определяется совокупностью многих факторов.

Основным видом твердого топлива, применяемым в шихтах для окускования железорудных материалов являются ископаемые угли (каменные и антрацит) и кокс. Выход летучих у этих углей колеблется от 9,0 до 45 %, а в антраците менее 9%.

Общепринятая модель, объясняющая экономию природного газа при обжиге рудугольных окатышей, включает теплоту, выделяющуюся при горении твердого топлива в слое шихты. Однако наряду с этим процессом при обжиге рудугольных окатышей в слое происходят окислительно-восстановительные процессы. Для окатышей из магнетитового и гематитового концентратов они получают различную степень развития, которая зависит также от положения окатышей в слое и реакционной способности топлива. Развитие этих реакций существенно разнится на поверхности в центре окатыша

При горении твердого топлива в слое окатышей происходящие процессы располагаются в такой последовательности (рис. 10.1): а) транспорт реакционного газа ( $O_2$ ) через турбулентный поток к ламинарной границе слоя; диффузия кислорода через ламинарную границу слоя к наружной поверхности твердого материала; химические превращения между газом и оксидами железа и углерода твердого топлива на их поверхности; удаление газообразных продуктов восстановления с поверхности оксидов через ламинарную границу слоя; удаление продуктов реакции через турбулентную зону. На поверхности коксика углерод окисляется до  $CO_2$  ( $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393,77 \text{ кДж}$ ) (рис. 10.1).

При этом слой коксика нагревается до температур выше  $1300^{\circ}\text{C}$ , а образовавшийся диоксид углерода реагирует при этих высоких температурах с углеродом и образуется монооксид углерода ( $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} - 172,58 \text{ кДж.}$ ). В результате устанавливается равновесие, известное как равновесие Будуара. При  $1300^{\circ}\text{C}$  образуется полностью монооксид углерода. Монооксид углерода, диффундируя через ламинарную границу слоя, встречает кислород, диффундирующий в противоположном направлении (рис. 10.1); образуется фронт горения ( $\text{CO} + 0,5 \text{ O}_2 = \text{CO}_2 + 238,19 \text{ кДж.}$ ). Часть образовавшегося при этом  $\text{CO}_2$  служит для дальнейшей газификации твердого углерода, а часть диффундирует через ламинарную границу и турбулентную область в отходящий газ. На рис. 10.2 показано изменение концентраций ( $\text{CO}$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{O}_2$ ) и изменение температур в ламинарной области.

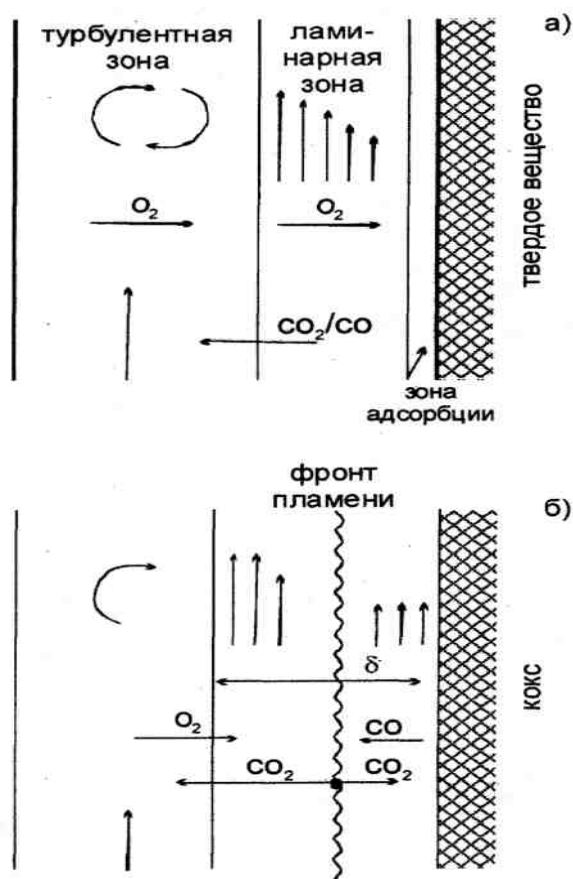


Рис. 10.1 - Схема обжига окатыша, содержащего твердое топливо.

а - транспорт реакционного газа к поверхности твердых частиц; б - окисление углерода на поверхности кокса

Монооксид углерода, находящийся вокруг тонкодисперсных частиц твердого топлива, которые расположены внутри окатыша, восстанавливает зерна гематита до магнетита. Этот процесс представлен на рис. 10.3, где различные виды твердого топлива в смеси с гематитовым концентратом нагревались в нейтральной атмосфере ( $C/Fe = 0,018$ , расход азота - 50 л/ч). Из приведенных данных следует, что образование магнетита при указанных выше условиях начинается при  $750^{\circ}\text{C}$ .

Скорость образования магнетита выше при использовании угля с высоким содержанием летучих веществ. Максимальное количество магнетита (60%) образуется при температуре  $1050^{\circ}\text{C}$ . Для окатышей с коксом максимальное количество магнетита (55%) достигается при  $1100^{\circ}\text{C}$ . Выдержка окатышей с коксиком при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  в течение одного часа способствовала увеличению содержания магнетита до 70%, а в окатышах с углем с высоким содержанием летучих содержание магнетита не изменилось. При обжиге в окислительной атмосфере происходят процессы повторного окисления.

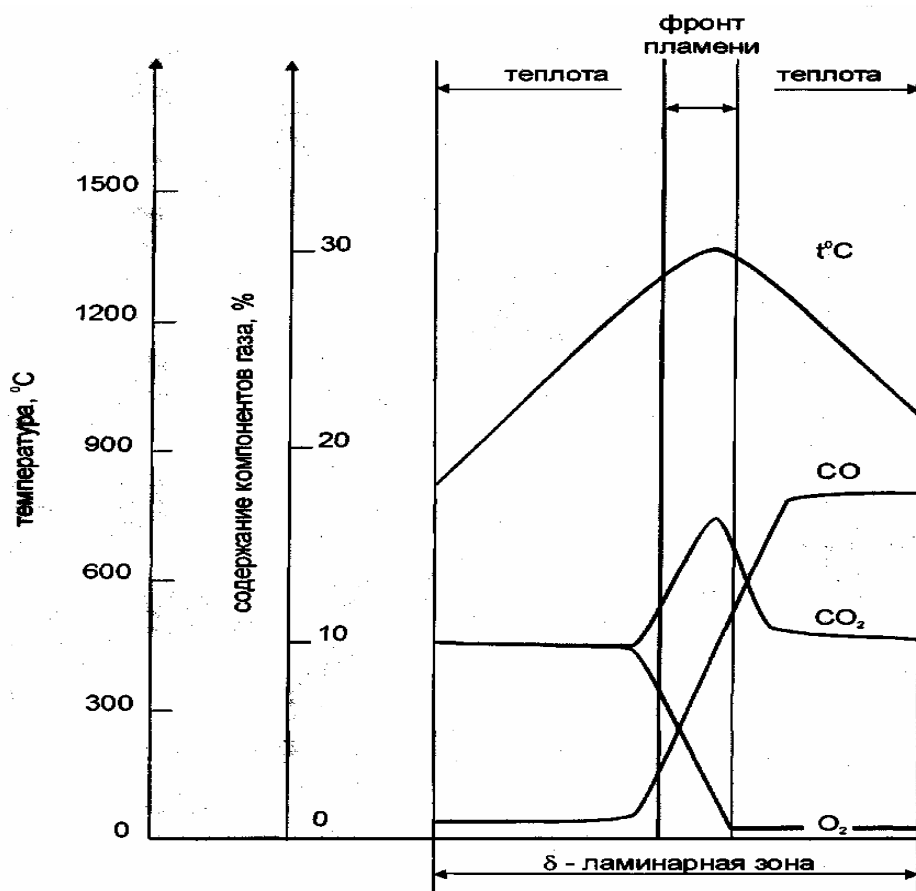


Рис. 10.2 - Схема горения частицы твердого топлива

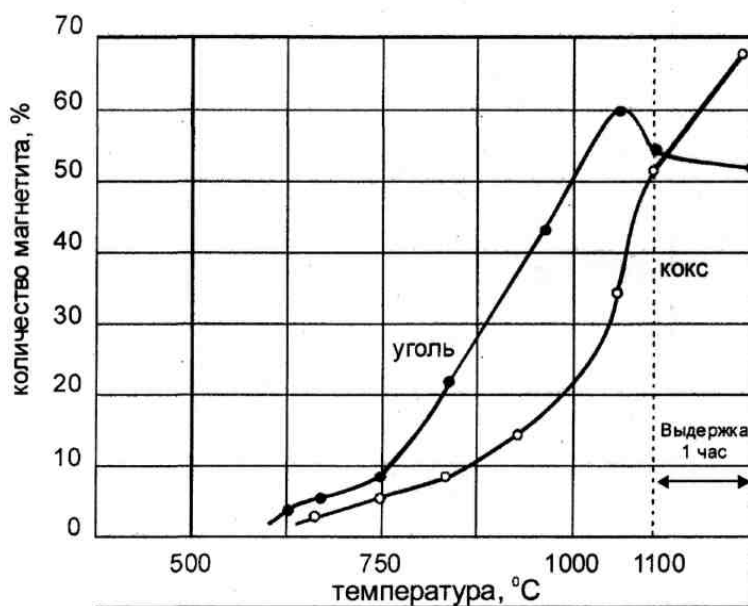


Рис. 10.3 - Влияние различных углеродосодержащих материалов на степень восстановления гематита в окатышах

Шихта: гематитовый концентрат +1,5% бентонита  $C/Fe = 0,018$ ; нейтральная атмосфера: 50 л/час азота.

Процессы, происходящие в рудоугольных окатышах из гематитового и магнетитового концентратов при термической обработке, их последовательность в слое на конвейерной обжиговой машине может быть описана физико-химическими моделями, приведенными в табл. 10.1, 10.2.

Из приведенных моделей следует, что при добавках твердого топлива в шихту как для гематитовых, так и магнетитовых окатышей развиваются окислительно-восстановительные процессы. Степень их развития зависит от содержания углерода в шихте, положения окатыша по высоте слоя и расстояния по сечению окатыша. На поверхности окатыша на всей высоте слоя происходит горение углерода в токе окислительного теплоносителя как в гематитовых, так и магнетитовых окатышах. В магнетитовых окатышах кроме горения топлива на поверхности окисляется магнетит. Поскольку концентрация  $CO$  внутри окатыша невелика, восстановление  $Fe_3O_4$  не происходит.

Для гематитовых окатышей достаточно незначительной концентрации  $CO$  для восстановления  $Fe_2O_3$  до  $Fe_3O_4$ . В центре окатыша эти процессы развиваются в большей степени.

Таким образом, за счет горения углерода твердого топлива выделяется теплота только на поверхности окатыша. Основное же количество теплоты при обжиге гематитовых и магнетитовых окатышей выделяется в результате окисления магнетита в зонах обжига и охлаждения. Из зоны охлаждения теплота передается в зоны обжига нагретым воздухом. Вследствие более интенсивного развития восстановительных процессов при термической обработке гематитовых рудоугольных окатышей использование твердого топлива более эффективно для гематитовых окатышей.

Анализ изменения содержания монооксида железа в обожженных окатышах показал, что в окислительных условиях обжига наименьшее содержание монооксида железа наблюдается на поверхности образца. В этом случае топливо в большей степени используется как источник теплоты. В центре окатыша, куда затруднен доступ кислорода, находится более высокая концентрация монооксида железа, образующегося в результате интенсивных процессов восстановления. При увеличении содержания углерода в шихте от 0 до 1,3% концентрация закиси железа вырастает до 10-15% (аналогично агломерату), а количество шлаковой связки до 40-55%. Оптимальное содержание расплава в окатышах находится в интервале 15-25%.

## **10.2 Теплопередача при обжиге окатышей с добавкой твердого топлива**

Теплопередача имеет решающее значение для процессов окускования, определяя удельные расходы топлива, степень законченности химико-минеральных превращений, физических явлений уплотнения концентратов и в конечном результате производительность агрегатов и прочность окатышей. Обжиг окатышей, являясь слоевым процессом, в котором материал нагревается вследствие фильтрации через него горячего газа, определяющим является конвекция. Конвективный нагрев материала может осуществляться двумя принципиально разными способами – тепловым фронтом или тепловой волной. Первый способ нагрева характеризуется скоростью движения и шириной теплового фронта: горячий газ входит в слой и нагревает его поверхность до собственной температуры. Пока поверхность слоя нагревается до температуры газа, нижние горизонты слоя нагреваются на столько, насколько разрешает им наличие теплоты в газе, пока он не охладится до температуры исходной шихты.



Таблица 10.1

Физико-химическая модель обжиг офлюсованных окатышей из гематитового концентрата с добавкой твердого топлива

Положение по высоте слоя и сечению окатыша	Зона подогрева (900 – 1100°С )	Зона обжига (1250 – 1270°С )	Зона охлаждения
<u>Верх слоя</u>  - поверхность окатыша	$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393 \text{ кДж}$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - 178 \text{ кДж}$ $3Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO - 129 \text{ МДж}$ $3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 + 37.25 \text{ МДж}$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг}$ $Fe_3O_4$	$Fe_2O_3$
- центр окатыша	$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2$ $Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe_3O_4 + CO$	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг}$ $Fe_3O_4$	$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3 + 550 \text{ кДж/кг}$
- поры между окатышами	$O_2; N_2; CO_2; CO$	$O_2; N_2; CO_2$	$O_2; N_2$
<u>Средняя часть слоя</u>  - поверхность окатыша	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe_3O_4 + CO$ $CO_2 + C = 2CO$ $Fe_2O_3 + CO = Fe_3O_4 + CO_2$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг}$	$Fe_2O_3$
- центр окатыша	$Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe_3O_4 + CO$ $CO_2 + C = 2CO$ $Fe_2O_3 + CO = Fe_3O_4 + CO_2$	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг}$ $Fe_3O_4$	$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг}$
- поры между окатышами	$O_2; N_2; CO_2; CO$	$O_2; N_2; CO_2$	$O_2; N_2$
<u>Низ слоя</u>  - поверхность окатыша	$C + O_2 = CO_2$ $Fe_2O_3 + C = Fe_3O_4 + CO$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2$ $Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe_3O_4 + CO$	$Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe_3O_4 + CO$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $CO_2 + C = 2CO$ $Fe_2O_3 + CO = Fe_3O_4 + CO_2$ $Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe_3O_4 + CO$	$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг}$
- центр окатыша	$CaCO_3 = CaO + CO_2$ $CO_2 + C = 2CO$ $Fe_2O_3 + CO = Fe_3O_4 + CO_2$	$CaCO_3 = CaO + CO_2$ $CO_2 + C = 2CO$ $Fe_2O_3 + CO = Fe_3O_4 + CO_2$	$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг}$
- поры между окатышами	$O_2; N_2; CO_2; CO$	$O_2; N_2; CO_2; CO$	Дутье снизу – (холодный воздух) $O_2; N_2$

Таблица 10.2

Физико-химическая модель обжиг офлюсованных окатышей из магнетитового концентрата с добавкой твердого топлива

Положение по высоте слоя и сечению окатыша	Зона подогрева (900 – 1100°С )	Зона обжига (1250 – 1270°С )	Зона охлаждения
<u>Верх слоя</u>  - поверхность окатыша	$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393 \text{ кДж}$ $4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг} Fe_3O_4$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - 178 \text{ кДж}$	$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг}$	$Fe_2O_3$
- центр окатыша	$Fe_3O_4 + C \rightarrow 3FeO + CO - 187,2 \text{ МДж}$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ $Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO - 129 \text{ МДж}$ (поверхность)	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3$	$Fe_2O_3$
- поры между окатышами	$O_2; N_2; CO_2; CO$	$O_2; N_2; CO_2$	$O_2; N_2$
<u>Средняя часть слоя</u>  - поверхность окатыша	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг} Fe_3O_4$	$Fe_2O_3$	$Fe_2O_3$
- центр окатыша	$Fe_3O_4 + C \rightarrow 3FeO + CO$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ $3Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO - 129,07 \text{ МДж}$ (поверхность)	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3$	$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$
- поры между окатышами	$O_2; N_2; CO_2; CO$	$O_2; N_2; CO_2$	$O_2; N_2$
<u>Низ слоя</u>  - поверхность окатыша	$C + O_2 = CO_2$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6Fe_2O_3 + 500 \text{ кДж/кг} Fe_3O_4$	$3Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $CO_2 + C = 2CO$ $Fe_2O_3 + CO = Fe_3O_4 + CO_2$	$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$
- центр окатыша	$Fe_3O_4 + C \rightarrow 3FeO + CO$ $CaCO_3 = CaO + CO_2$ $CO_2 + C = 2CO$ $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$	$Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $CO_2 + C = 2CO$ $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$	$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$ $4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$
- поры между окатышами	$O_2; N_2; CO_2; CO$	$O_2; N_2; CO_2; CO$	Дутье снизу – (воздух для охлаждения) $O_2; N_2$

Расстояние в слое от точки максимальной температуры горячего газа до точки минимальной температуры исходной шихты является шириной теплового фронта. Процесс считается законченным, когда максимальная температура достигает нижнего горизонта.

Скорость движения теплового фронта в слое определяется, как скорость перемещения максимума температур в направлении движения горячего газа. Этот способ нагрева характеризуется высокими затратами теплоты и газодинамическим сопротивлением слоя, так как он весь нагревается до максимальной температуры, аккумулируя 150 -250 ккал/кг.

При нагревании слоя кускового материала тепловой волной следом за тепловым фронтом движется фронт охлаждения готовых окатышей, в котором холодный атмосферный воздух подогревается до температуры, которую может обеспечить запас теплоты в материале и условия теплопередачи (степень завершения теплообмена). Ширина фронта охлаждения от минимальной температуры холодного воздуха до максимальной температуры, от которой начинается охлаждение окатышей.

Тепловая волна в слое может образовываться в двух случаях: когда слой содержит горючие компоненты – внутренние источники теплоты (твердое топливо, соединения серы, магнетит), или когда теплоноситель содержит горючие компоненты (внешний источник теплоты), которые сгорают на разогретой поверхности кусков.

Выгорание горючих компонентов создает условия для возникновения фронта охлаждения, но внутренние источники теплоты зажигаются на тепловом фронте, и исчезают на фронте охлаждения. Внешние источники теплоты зажигаются на фронте охлаждения и догорают на фронте нагрева. Последнее способствует расширению тепловой волны по ходу процесса нагрева за счет замедления движения фронта охлаждения. Очевидно, что затраты теплоты и газодинамическое сопротивление слоя при нагревании его тепловой волной меньше, чем при нагревании тепловым фронтом, так как тепло из зоны охлаждения используется в зоне нагревания материала и средняя температура слоя при этом значительно меньше.

Существенным недостатком этих двух способов нагрева есть неравномерность тепловой обработки материала по высоте слоя. При нагревании тепловым фронтом материал нижних горизонтов нагревается до меньших температур, чем материал верхних горизонтов, так как при

повышении температуры внизу слоя значительно уменьшается производительность процесса и повышаются затраты теплоты с отходящими газами. Время пребывания материала нижних слоев при высоких температурах значительно уменьшается по сравнению с верхними слоями. Вследствие недостаточной тепловой обработки прочность готовых окатышей нижних слоев может быть в два и больше раз меньше, чем вверху слоя.

При нагревании слоя тепловой волной по ходу процесса величина рекуперированной теплоты постепенно увеличивается. При равномерном распределении твердого топлива в слое нижние горизонты слоя получают значительно больше теплоты, чем верхние.

Наиболее равномерно слой окатышей по высоте обрабатывается при комбинировании описанных способов нагрева путем использования комбинированного топлива – твердого, которое добавляется в шихту и газообразного или жидкого, которое сжигается над слоем.

При обжиге окатышей сжиганием газа или жидкого топлива над слоем теплообмен характеризуется скоростью движения и шириной теплового фронта. Под тепловым фронтом подразумевается объем слоя, ограниченный горизонтальными плоскостями, в которых окатыши имеют минимальную (20 - 50°C ) и максимальную (1200 - 1300°C ) температуру. Расстояние между этими плоскостями называется шириной теплового фронта, которая зависит от диаметра окатыша. Скорость перемещения теплового фронта по слою в направлении движения теплоносителя определяется преимущественно скоростью фильтрации газа. Обжиг заканчивается, когда максимум температуры теплового фронта достигает постели. При этом слой по всей высоте нагрет до температуры, необходимой для получения прочных окатышей, близкой до температуры газов.

При обжиге окатышей твердым топливом процесс теплообмена характеризуется не только наличием фронта нагрева, но и фронта охлаждения, которые образуют тепловую волну. Процесс обжига заканчивается, когда максимум температуры тепловой волны проходит весь слой до постели.

Вместе с тем, только часть теплоты от горения углерода твердого топлива в токе газа-теплоносителя непосредственно используется в зоне обжига окатышей. Основная же часть теплоты выделяется в зоне охлаждения при окислении магнетита, образовавшегося в результате процессов восстановления при обжиге. Выделившаяся теплота возвращается в зоны термообработки

окатышей с нагретым в зоне охлаждения воздухом. Доля теплоты, внесенная за счет повышения теплосодержания нагретого воздуха при окислении магнетита, составляет 55,4 – 65,2 % от теплоты сэкономленного природного газа.

### **10.3 Получение окатышей с вюститно-магнетитовой структурой**

Магнетитовые окатыши с высоким содержанием вюстита, а также частично металлизированные в значительно меньшей степени разупрочняются при восстановлении. Поэтому получение окатышей, в структуре которых отсутствует гематит, можно считать одним из путей решения задачи повышения их металлургических свойств.

Вюститно-магнетитовые окатыши по сравнению с окисленными восстанавливаются при температурах на 100-200<sup>0</sup>С выше и со значительно меньшей скоростью в области низких температур. Так, при 700<sup>0</sup>С окатыши с содержанием FeO = 26,4% имеют степень восстановления в два раза ниже, чем окисленные. Это различие уменьшается и практически исчезает при температуре 1000<sup>0</sup>С.

В вюститно-магнетитовых окатышах происходит топохимическое восстановление магнетита до вюстита, который представлен глобулярными образованиями с остаточным магнетитом.

Различие в протекании процесса восстановления во многом объясняет неодинаковый характер разупрочнения окисленных и вюститно-магнетитовых окатышей. Ввиду того, что восстановление последних носит фронтальный характер и идет в основном с поверхности, а восстановление магнетита до вюстита, которые имеют одинаковую кубическую симметрию, протекает без значительного нарушения целостности структуры.

В области высоких температур на процессы восстановления оказывают влияние изменяющиеся физические свойства материала, связанные с их различиями. При увеличении температуры или времени выдержки скорость восстановления снижается, частицы вюстита укрупняются и сфероидизируются, а частицы железа спекаются.

Скорость восстановления вюстита увеличивается в присутствии губчатого железа, оксидов кальция и кремния. Повышение температуры восстановления вюститных окатышей более 1000<sup>0</sup>С негативно сказывается на

скорости их восстановления, особенно при низком содержании железа и основности.

Одним из путей повышения интенсивности доменной плавки является улучшение металлургических свойств железорудных окатышей посредством создания магнетитовой структуры при добавках в шихту твердого топлива. Воздействие твердого топлива на качество окатышей происходит на «макро» и «микро» уровне. В первом случае это выравнивание качества окатышей по высоте обжигаемого слоя, а во втором воздействие на формирование структуры и состава окатышей. Твердое топливо в настоящее время рассматривается как доступный энергоноситель и как вещество способное улучшить металлургические свойства окатышей. Ниже приводится анализ физико-химических процессов, протекающих в смеси различных видов твердого топлива и железорудных концентратов.

Топливосодержащие смеси выбирались с учетом получения из них окатышей, удовлетворяющих требованиям доменной плавки. С этой целью были проведены предварительные эксперименты по определению качества окатышей, полученных из смеси железорудного концентрата и кокса. В таблице 10.3 представлены результаты экспериментов по определению прочности окатышей из этих смесей при восстановлении в области низких температур ( $400 - 1000^{\circ}\text{C}$  - 45 мин) и в области высоких температур (выше  $1000^{\circ}\text{C}$  - 3,5 часа).

Из приведенных данных следует, что значения показателей разрушения и истирания окатышей, полученных из смеси гематитового концентрата с коксом находятся в области значений прочности, удовлетворяющих требованиям доменной плавки.

Уже небольшие добавки угля или кокса (0,5-1,5%) к магнетитовому концентрату достаточны для образования расплава при нагреве рудно-топливной смеси. Средние температуры, при которых образуется расплав в смеси магнетита и угля находится в интервале  $1133^{\circ}\text{C} - 1138^{\circ}\text{C}$ . При добавках 0,2% и 0,5% угля образуется одинаковое количество расплава. Не изменяется количество расплава и при добавках 1,0 и 1,5% кокса.

На рис. 10.4 приведена потеря массы магнетитового концентрата в смеси с углем, содержащим 25,7% летучих веществ, которая пропорциональна количеству введенного твердого топлива. Критической точкой потери массы является температура  $800 - 850^{\circ}\text{C}$ , когда при добавке 2% угля потеря массы

составляет 2,5%, включая и 1,6% потерь при прокаливании. При нагревании до 1000°C потеря массы значительно возрастает. При добавках кокса потеря массы начинается при 900°C и заканчивается при более высоких температурах.

Таблица 10.3

Результаты определения прочности окатышей при восстановлении

Состав шихты		Показатели прочности			
		Выход фракции более 6,3 мм %	6,3 мм > % > 0,5 мм	3,15 мм > % > 0,5 мм	Показатель истирания <0,5 мм %
Низкотемпературные испытания	1. Гематитовый концентрат + 0,5 % кокса	90,3	2	3,5	4
	2. Гематитовый концентрат + 1% кокса	87,5	3,5	3,0	5,0
	3. Гематитовый концентрат + 1,5 % кокса	82,2	7,3	3,3	6,5
Высокотемпературные испытания	1. Гематитовый концентрат + 0,5 % кокса	91,0	2,0	2,0	4,0
	2. Гематитовый концентрат + 1% кокса	85,5	4,0	6,5	3,5
	3. Гематитовый концентрат + 1,5 % кокса	89,0	3,0	1,0	6,0

Гематитовый концентрат при нагревании с добавками твердого топлива теряет массу аналогично магнетитовому концентрату.

В магнетитовом концентрате (6,3% и 1,3% SiO<sub>2</sub>) образование расплава происходит в интервале температур 1137-1155°C. Аналогично для гематитового концентрата (5,5% и 0,32% SiO<sub>2</sub>) температура образования расплава составляет 1169°C для 5,5% SiO<sub>2</sub>, а при 0,32% SiO<sub>2</sub> расплав не образуется. С увеличением

основности от 0,035 до 2,0 количество фаялитовой фазы уменьшается и при основности 2,0 расплав не появляется.

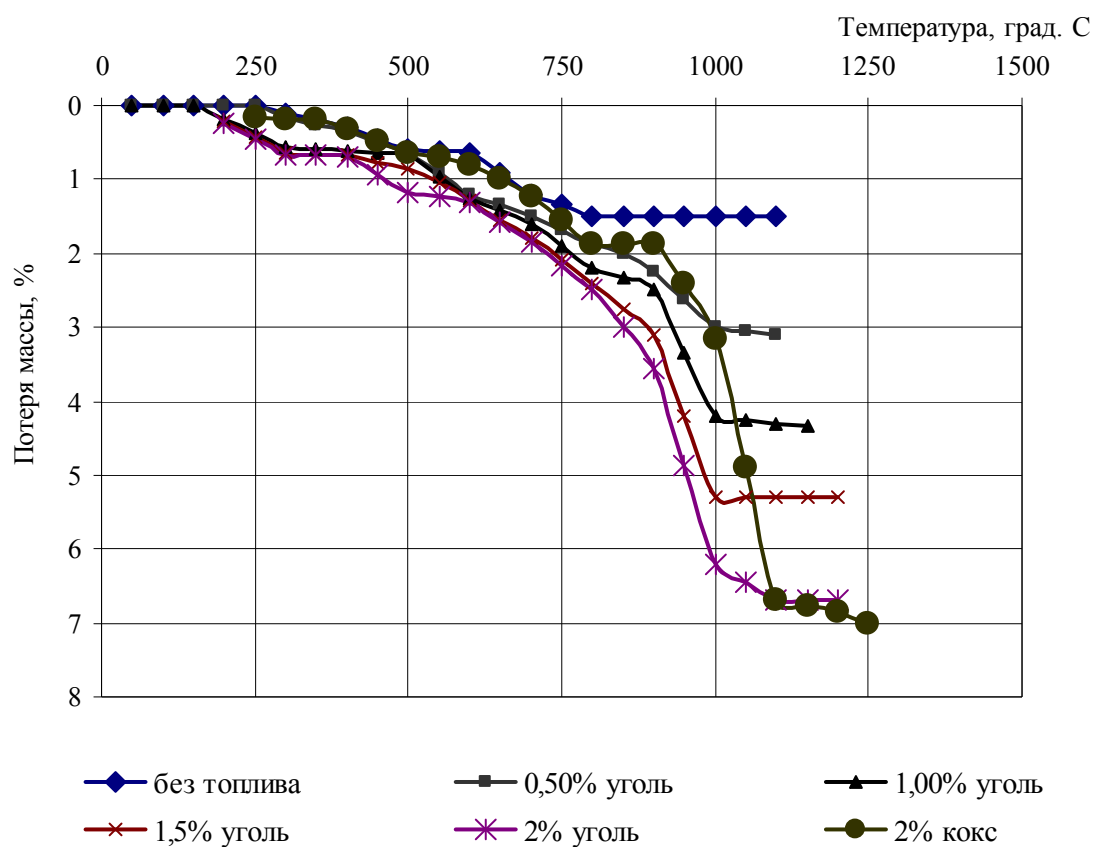


Рис. 10.4 - Влияние температуры на потерю массы магнетитового концентрата в смеси с углем при нагреве в атмосфере азота

Структура окатыша имеет четко выраженный зональный характер: гематитовая наружная зона и магнетитовое ядро. Упрочнение наружной зоны происходит за счет ограниченного развития расплава и связки из силикатов железа, что в большей степени влияет на степень восстановления, чем увеличение пористости. В ядре спекание рудных зерен происходит в условиях образования большого количества железосиликатного расплава, снижения открытой пористости и увеличении содержания закиси железа, что также снижает их степень восстановления (табл. 10.4).



Таблица 10.4

Металлургические свойства окатышей, полученных с добавкой твердого топлива

Расход твердог о топлива , кг/ок	Пористость, %		ГОСТ 19575-84				ГОСТ 21707-76				
	Общ ая	Эффе ктив ная	Проч ность , %	Дробимос ть, %	Истирае мость, %	Степень восстановле ния, %	Усадка, %		Перепад, Па		Степень восстановле ния, %
							$\Delta H$ 1100 °C	$\Delta H$ 1000 °C	$\Delta P$ 1100 °C	$\Delta P$ 1000 °C	
0,0	-	-	60,34	36,66	3,0	37,0	-	29,5	-	38,0	57,7
3,0	21,95	19,54	56,0	41,1	2,9	61,05	63,5	28,4	372,4	1764	83,9
4,0	25,05	22,22	54,2	42,5	3,3	68,0	66,8	31,4	1764	98,0	82,5
4,5	26,37	23,01	56,1	40,9	3,0	52,9	66,8	43,4	509,6	156,8	95,9
8,0	27,31	21,28	47,6	48,9	3,5	42,9	63,5	38,4	392,0	137,2	85,3

## **10.4. Теоретические основы получения самовосстанавливающихся железорудных офлюсованных окатышей и их использование в доменной плавке**

### **10.4.1 Анализ восстановительных процессов в верхней части шахты доменной печи**

Расход кокса на выплавку чугуна в доменной печи связан с развитием восстановительных процессов оксидов железа. Восстановительный газ СО поступает в зону восстановления твердых оксидов железа из слоя коксовой насадки, расположенной ниже зоны плавления. В этой зоне протекают две циклические реакции: слабо экзотермическая восстановления вюстита и сильно эндотермическая – газификации углерода кокса. В результате протекания второй реакции температура газа в этой зоне снижается. Регенерация СО практически прекращается ниже 900 °С и все последующее восстановление в верхней части печи шахты осуществляется за счёт СО, образовавшегося в нижней части печи. При этом образуется твердое железо и СО<sub>2</sub>, состав газа приближается к равновесному и он теряет способность восстанавливать железо из вюстита.

Для установившегося режима работы доменной печи количество вюстита, образовавшегося в результате восстановления должно быть равно количеству вюстита, восстановившегося до железа. Таким образом, восстановление магнетита до вюстита обеспечивается образующейся концентрацией монооксида углерода, но этой концентрации (30,0 – 31,0 %) недостаточно для восстановления железа из оксидов. В результате образуется область, где высшие оксиды железа восстановлены до вюстита, но газ уже не в состоянии восстанавливать значительное количество вюстита до железа.

Находящийся в этой зоне железосодержащий материал в виде вюстита образует «химически резервную зону» доменной печи, так как из-за недостаточной концентрации СО в этой зоне не протекают химические реакции.

Восстановление вюстита в химически резервной зоне доменной печи инициируется развитием газовой-углетермического (комплексного) восстановления. Для развития комплексного восстановления используются самовосстанавливающиеся железорудные окатыши. Это окатыши, содержащие в своём составе тонкоизмельчённое твёрдое топливо.

В результате первичного акта прямого восстановления в точках контакта образуется монооксид углерода. Образовавшийся продукт СО служит исходным реагентом для восстановления оксидов железа с образованием  $\text{CO}_2$ , а последний взаимодействуя с углеродом, генерирует восстановительный газ СО. Реализация указанных процессов в зоне доменной печи с умеренными температурами (900 – 1200 °С) превращает химически резервную зону в зону металлизации самовосстанавливающихся окатышей.

Эффективность использования самовосстанавливающихся окатышей в доменной печи можно пояснить следующим расчетом (исходные данные приняты по результатам доменной плавки):

расход опытных окатышей – 0,844 т/т чугуна;

содержание углерода в окатышах – 0,39 %.

В шихту внесется углерода:

$$0,01 (844 \cdot 0,39) = 3,29 \text{ кг С/т чугуна}$$



С учетом внесенного углерода дополнительные затраты теплоты составят:

$$12,72 \cdot 3,29 = - 41,85 \text{ МДж/т чугуна}$$

и выделится СО:

$$(3,29 \cdot 22,4) / 12 = 6,14 \text{ м}^3 \text{ СО/т чугуна}.$$

Принимаем на основании экспериментальных данных  $\eta_{\text{СО}}$  в куске ~ 100 %, а в горновом газе ~ 40 %.

Дополнительное эквивалентное количество СО в горновом газе для восстановления железа в куске составляет:

$$6,14 : 0,4 = 15,35 \text{ м}^3 \text{ СО/т чугуна}.$$

За счёт увеличения степени использования СО в куске дополнительно возрастает степень косвенного восстановления и в процесс возвращается теплота в количестве:

$$[(15,35 \cdot 41,85) / 6,14] - 41,85 = 62,78 \text{ МДж/т чугуна},$$

что эквивалентно дополнительной экономии углерода

$$[(62,78 \text{ МДж/т чугуна}) / (9,797 \text{ МДж/кг С})] : 0,75 = 8,544 \text{ кг/т чугуна}.$$

Всего экономии углерода:

$$8,54 + 3,29 = 11,83 \text{ кг/т чугуна}.$$

Коэффициент замены:

$$11,83 : 3,29 = 3,595.$$

Расчетная экономия кокса:

$$11,83/(0,85 \cdot 0,95) = 14,65 \text{ кг/т чугуна,}$$

где 85 – содержание углерода в коксе, %;

95 – степень использования углерода кокса, %.

Снижение расхода кокса без приведения в результате доменной плавки составило 15 кг/т чугуна.

Реальные пути получения самовосстанавливающихся окатышей – это обжиг рудоугольных окатышей при технологических параметрах, обеспечивающих неполное выгорание углерода; и получение самовосстанавливающихся окатышей на холодной связке с заданным содержанием углерода.

#### **10.4.2 Теоретические и технологические основы получения самовосстанавливающихся окатышей обжигом рудоугольных окатышей**

Теоретические основы этой технологии включают решение задач, связанных с динамикой тепломассообменных процессов в слое железорудных окатышей содержащих углерод.

Производство промышленной партии железорудных самовосстанавливающихся окатышей было осуществлено на Северном горно-обогатительном комбинате на обжиговой машине ОК-278, которая оборудована многосекционным горном, двумя зонами сушки, а также подогрева, обжига, рекуперации и охлаждения.

Сырые окатыши: крупность 15-20 мм с твёрдым топливом (коксом), измельчённым в шаровой мельнице ШБМ 370/850 с выходом фракций +0,1 мм – 16 % и -0,05 мм – 62 %; влажность – 8,4-9,3 %; сжатие – 1,2-1,8 кг/ок.; содержание коксика – 3-5 %.

Показатели работы обжиговой машины приведены в таблице 10.5.

Опытные окатыши по химическому составу отличались прежде всего по содержанию закиси железа. При добавках в шихту 3, 4 и 5 % коксика соответственно 28,4; 25,0 и 34,4 %. Определение восстановимости при 1000 и 1100 °С (знаменатель) показало увеличение восстановимости на 10-12 %. Очевидно, этот результат следует отнести на счёт содержания углерода в обожжённых окатышах.

Промышленная партия самовосстанавливающихся окатышей (21810 т) была произведена на этой же обжиговой машине. При одних и тех же

параметрах обжига, как и при опробовании новой технологии были всесторонне исследованы металлургические свойства самовосстанавливающихся окатышей.

Таблица 10.5

Показатели работы обжиговой машины при опробовании технологии

Показатели	Базовый период	Массовая доля коксика в шихте, %		
		3	4	5
Производительность, т/час	255	237,3	236,3	261,8
Удельный расход природного газа, м <sup>3</sup> /т	23,5	16,7	15,6	14,3
Химический состав окатышей, %:				
Fe	58,7	59,2	59,5	59,2
FeO	1,9	28,4	25,0	34,4
основность	0,66	0,69	0,67	0,66
углерод «С»	-	0,91	0,81	0,99
Пористость, %	25	39	42	41
Сопротивление сжатию, кг/ок	222	100	130	150
Индекс на удар (+5 мм), %	91,3	75,8	77,1	85,6
Идекс на истирание (-0,5 мм), %	8,7	14,2	13,2	9,6
(Линдер) ГОСТ 19575-84:				
степень восстановления, %	47	-	54	57
выход фракции +5 мм, %	95,4	-	83,8	87,8
выход фракции -0,05 мм, %	3,0	-	4,8	4,6
(Кобе Стил) ГОСТ 20707-76:				
усадка, %	64/71	-	34/49	35/48
перепад давления, Па	360/600	-	280/600	240/560
степень восстановления, %	82/85	-	92/97	96/98

Дополнительными экспериментами установлено, что при увеличении пористости и содержания углерода на 1 % степень комплексного

восстановления увеличивается на 0,84 и 7,87 % соответственно. Значительно улучшились высокотемпературные характеристики самовосстанавливающихся окатышей (таблица 10.6) за счёт уменьшения высоты слоя расплава и уменьшения интервала температур этого слоя.

Таблица 10.6

Высокотемпературные характеристики самовосстанавливающихся окатышей

Показатели	Базовый период	Содержание углерода, %	
		0,39	0,67
Испытания ГОСТ 19575-84:			
Степень восстановления, %	40,98	53,06	48,17
Степень металлизации, %	14,24	35,76	19,24
Испытание по ГОСТ 21707-76:			
Степень восстановления, %	65,68	74,73	68,34
Степень металлизации, %	50,36	65,51	59,61
Температуры, °С:			
Начала образования жидкости	1305	1385	1370
Формирования первичного шлака	1400	-	1460
Капельного течения	1440	-	1480
Окончания образования жидкости	1480	1530	1520
Масса выделяющегося расплава, %, в т.ч. первичного шлака	80 17	- -	80 9
Содержание FeO в первичном шлаке, %	48,6	-	35,6

При определённых условиях температурно-тепловой обработки окатышей, содержащих углерод, некоторое количество его осталось в структуре обожжённого окатыша, что характеризует его как самовосстанавливающийся железосодержащий окускованный продукт.

О динамике протекания процесса «выгорания» углерода в объеме слоя дает представление газовыделение  $\text{CO}_2$  (газопотребление  $\text{O}_2$ ) слоя (рис.10.5). Наличие максимума газовыделений (газопотреблений) на 10-14 камерах свидетельствует о том, что большая часть углерода как топлива «выгорает» за

короткое время (5-7 мин). Этот процесс связан с большими диффузионными затруднениями, так как он идёт преимущественно в поверхностных слоях окатыша на глубине примерно 1,0-1,5 мм. Расчеты на основании данных рис. 10.5 показывают, что к концу 14 камеры «выгорает» 45-50 % углерода. Если принять, что углерод как топливо в основном «выгорает» над 10-14 камерами, то в среднем на одну камеру будет приходиться 226 кг сгоревшего углерода (174 кг/мин). При известных скорости фильтрации и максимальной температуре обжига температура теплоносителя с учетом тепла от сгоревшего углерода может увеличиться на 170-180 °С и достигнуть величины 1380 °С. Фактически температуры в слое ниже этой величины, так как часть тепла идет на компенсацию эндотермических реакций восстановления. Кроме того, увеличение температуры фильтруемых газов за счёт горения топлива «гаситься» в нижележащих «холодных» слоях окатышей. Тем не менее, несмотря на снижение температуры обжига и удельного расхода природного газа прогрев слоя осуществляется практически по всей высоте слоя до температур обжига за счёт интенсификации теплообмена, обусловленного наличием внутреннего источника теплоты.

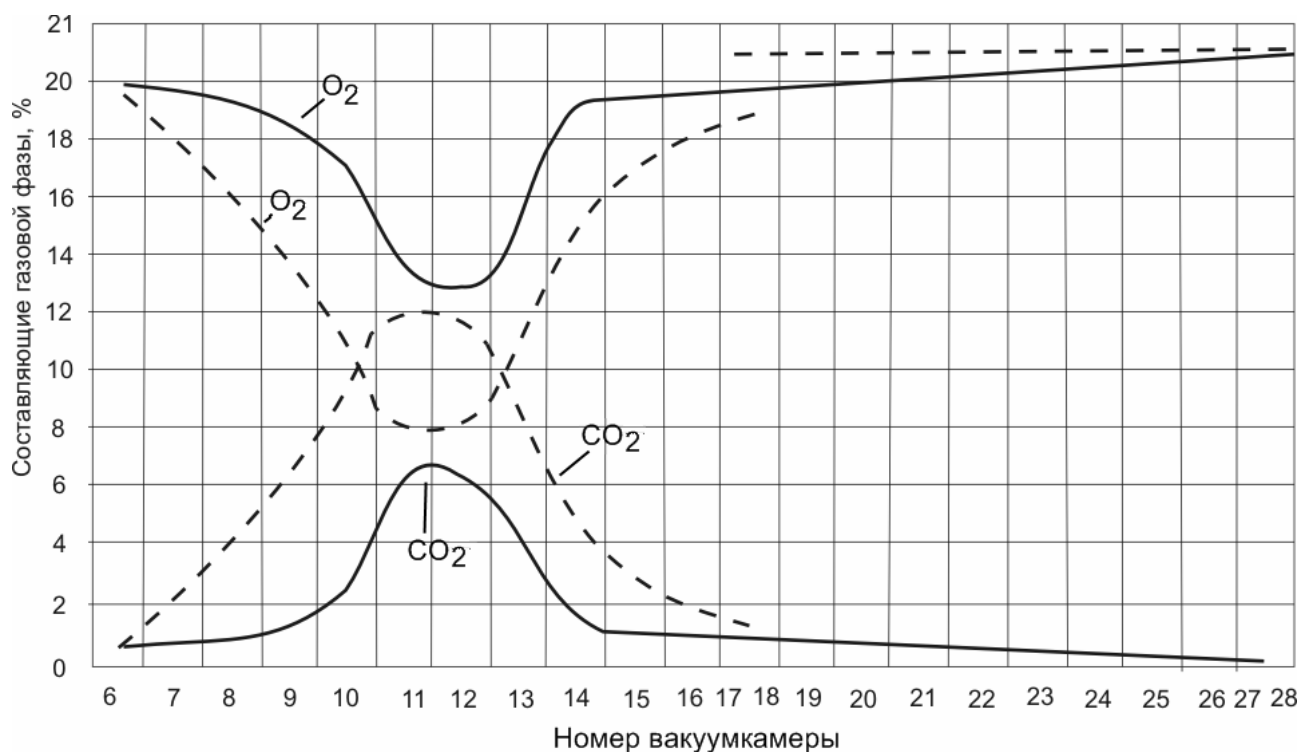


Рис. 10.5 – Содержание  $CO_2$  и  $O_2$  в газовой фазе над слоем (сплошные линии) и под слоем (пунктирные линии)

Как вытекает из вышеизложенного, температура газа в слое при нагреве зависит от соотношения внутреннего источника теплоты (количества сгоревшего углерода) и теплосодержания фильтруемых газов. Чтобы не образовывался спек, это соотношение не должно превышать 0,14-0,15, т.е. чем выше скорость фильтрации теплоносителя и ниже температура обжига, тем больше топлива можно подать в слой.

Необходим разумный компромисс при выборе оптимального размера самовосстанавливающихся окатышей между величинами прочности и концентрации углерода в них. Оптимальным является размер 15-20 мм. При исходной массовой доле коксика в шихте 6% концентрация углерода в самовосстанавливающихся окатышах будет в интервале 0,75-1,5%.

Выгорание углерода и использование его восстановительного потенциала происходит зонально. Это определяется распределением углерода по сечению окатыша. Центральная часть содержит 21,1% (по объему), а в переходной зоне сосредоточено 10,1% углерода, содержащегося в окатыше. В периферийной зоне топливо в результате выгорания при обжиге окатышей отсутствует.

#### **10.4.3 Результаты опытных доменных плавов с самовосстанавливающимися окатышами**

Впервые производство углеродсодержащих самовосстанавливающихся окатышей было осуществлено на опытной фабрике окомкования Центрального горно-обогатительного комбината. Произведенные окатыши были использованы для выплавки литейного чугуна на Константиновском металлургическом заводе.

Самовосстанавливающиеся окатыши характеризовались следующими показателями качества: основность 0,26 – 0,32; содержание  $Fe_{об}$  62,5 – 63,3%;  $FeO$  – 28,8 – 31,3%;  $Fe_{мет}$  – 2,3%; содержание мелочи – 3,0%; индекс на удар 73,1 – 80,04%; на истирание 10,8%; содержание остаточного углерода – 1,1%. При проведении доменной плавки на ДП-1 в шихту подавали 20 – 25% углеродсодержащих окатышей вместо окатышей Полтавского ГОКа. Результаты доменной плавки сравнивали с доопытным и послеопытным периодами. Прирост производства чугуна составил 11,1 – 8,7%; расход кокса снизился на 6,99 – 3,68%. В опытный период стабилизировалось тепловое состояние горна, улучшилось использование тепловой и химической энергии окиси углерода и водорода.



В дальнейшем промышленная партия окатышей с остаточным углеродом была произведена на Северном горнообогатительном комбинате на обжиговой машине ОК-278 (Лурги). Опытная партия окатышей в количестве 21870 тонн была проплавлена в доменных печах завода им. Петровского. Доля опытных окатышей в шихте составила от 47 до 57%.

Преимущество окатышей с остаточным углеродом по сравнению с окисленными (таблица 10.5) заключается в их более высокой степени восстановления и металлизации. При испытаниях по ГОСТ 19575-84 степень восстановления возросла на 16%, а металлизации на 5% при степени использования углерода 67%. Аналогичные результаты получены и при испытаниях по ГОСТ 21707-76, где при полном использовании остаточного углерода степень восстановления возросла на 2,7%, а металлизации на 9,25%. Улучшение этих показателей произошло за счет развития комплексного восстановления в опытных окатышах, содержащих 0,67% углерода. Значительно улучшились высокотемпературные характеристики опытных окатышей. Температуры начала образования расплава и формирования первичного шлака увеличились на 60°C, а температура капельного течения на 40°C. Вместе с тем необходимо отметить некоторое ухудшение прочностных показателей: выход фракции менее 0,5 мм увеличился на 3,7%, а фракции более 5 мм снизился на 2,3%. Последнее связано со значительным ростом пористости опытных окатышей, которая увеличилась на 17,3%.

Опытные окатыши содержали 10,16% монооксида железа. В период использования опытных окатышей СевГОКа степень прямого восстановления уменьшилась с 31 % до 30,6 %, что снизило расход углерода на прямое восстановление на 7 кг/т чугуна. Доменные печи № 2 и № 6 работали на углеродсодержащих окатышах в течение 8 суток, что позволило достичь устойчивого режима доменной плавки. Так изменение приведенного расхода кокса по печи № 2 составило 6 кг/т чугуна, а по печи № 6 – 14 кг/т чугуна.

#### **10.4.4 Теоретические и технологические основы получения самовосстанавливающихся окатышей на холодной связке**

В настоящее время к окомкованию на холодной связке проявляется большой интерес. Это относится прежде всего к железосодержащим отходам, образующимся на металлургических комбинатах. Преимуществом этого

способа является то, что углерод, содержащийся в колошниковой пыли и шлаках доменной печи, может быть использован как восстановитель в окатышах для доменного производства и в процессах прямого получения железа. Использование брикетов и самовосстанавливающихся окатышей из отходов металлургического производства стало обычной практикой на заводах Украины, Швеции и других стран.

Известно, что прочность окатышей полученных на холодной связке из цемента при их нагревании снижается. Это происходит в результате разложения гидросиликатов кальция, образующихся при твердении цемента. Минимум прочности наблюдается в интервале температур 800-850°C. При повышении температуры до 900°C и выше в результате процессов восстановления и образования металлического железа прочность самовосстанавливающихся окатышей увеличивается благодаря металлическому каркасу. Существенным аспектом является то, что горячая прочность самовосстанавливающихся окатышей прямопропорциональна их холодной прочности. Для получения необходимой исходной прочности на сжатие в шихту для получения окатышей добавляется до 10% цемента, а также улучшаются условия его твердения. Это достигается путем обработки сырых окатышей в атмосфере пара при температуре 50-100°C. Растрескивание окатышей предотвращается благодаря низкой влажности и соответствующей их пористости.

В развитие работ по производству самовосстанавливающихся окатышей разработана технология производства комплексного железорудного сырья – “гранулированного углеродистого железоблиста” (ЖВС). Технология производства включает приём, складирование, усреднение, дозирование компонентов шихты и связующего в заданном соотношении. Исходные материалы подсушиваются до влажности 8-10 %, пропускаются через вальцы для разрушения комков, добавляется 9-11 % (по массе) цемента. Полученная шихта смешивается в двухвальном смесителе и направляется в чашевый окомкователь размером 5,5 м для получения окатышей размером 12-20 мм.

Сырые окатыши разгружаются на склад, где выдерживаются до достижения прочности 30-40 кг/окатыш. После этого окатыши разрыхляются путём перегрузки с целью предотвращения их слипания. В дальнейшем они остаются на складе в течение 25-30 суток для набора прочности в среднем 180-200 кг/окатыш в зависимости от размера. Перед отгрузкой потребителям

окатыши подвергаются грохочению. Содержание класса –5 мм в готовой продукции не превышает 5,0 %.

Экспериментальные данные по восстановлению ЖФС представлены в таблицах 10.7-10.10.

Химический состав ЖФС приведен в табл. 10.7.

Таблица 10.7

Химический состав железобитума углеродсодержащего

Наименование	Содержание, %
Fe <sub>общ.</sub>	43,1
FeO	10,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,48
CaO	17,3
SiO <sub>2</sub>	8,9
MgO	0,58
SO <sub>2</sub>	0,20
P	0,04
C	8,7
ппп	1,71
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,94

В процессе восстановления гранулы не растрескивались и не разрушались. Минимальная прочность гранул наблюдается при температуре 700°C (низкотемпературное восстановление, потеря массы составляет 7%), как и при восстановлении магнетитовых окатышей. Это снижение прочности результат известных кристаллохимических превращений при восстановлении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а также удалением влаги из гидросиликатов кальция, являющихся связкой в безобжиговых окатышах (ЖФС). Восстановление ЖФС начинается при 700°C и уже в интервале температур 700 - 900°C в результате комплексного восстановления (газом и твердым углеродом) степень восстановления составляет 75-94,2% (табл. 10.8, 10.9).

При восстановлении гранул в интервале температур 900-1100°C они упрочняются до 60 кг/ок в результате образования каркаса из металлического железа.

Таблица 10.8

Результаты эксперимента по восстановлению железобитума  
углеродсодержащего после выдержки в течении 150 мин

Опыт	Температура выдержки, °С	До опыта		После опыта		Содержание кислорода в навеске, связанного с оксидами железа*, г	Потеря массы, г	Оценка потерь кислорода**, г	Расчетная степень восстановления, %
		масса ЖФС, г	масса кокса, г	масса ЖФС, г	масса кокса, г				
5	1100	14,7	3,7	10,3	2,1	2,23	4,4	1,68	75,4
6	1100	17,4	4,35	11,8	2,7	2,64	5,6	2,14	81,1
7	1000	15,85	3,96	10,9	2,8	2,41	4,95	1,89	78,7
8	1000	18,2	4,55	12,25	3,15	2,76	5,95	2,28	82,4
9	900	15,7	3,92	11,45	2,8	2,38	4,25	1,63	68,2
10	900	15,6	3,9	10,75	2,7	2,37	4,85	1,86	78,3

\* - для расчета содержания кислорода в навеске, связанного с оксидами железа, использовали химанализ.

\*\* - оценку потерь кислорода, связанного с оксидами железа, определяли как (потеря веса)\*0,6698\*16/28.

Таблица 10.9

Результаты химического анализа восстановленного ЖФС

Опыт	Содержание, %					Кислород, связанный с оксидами железа, оставшийся в навеске после восстановления, г	Фактическая степень восстановления, %
	Fe <sub>общ.</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>мет.</sub>	C <sub>ост.</sub>		
5	60,8	12,1	2,7	48,6	0,62	0,36	83,9
6	63,6	3,6	6,7	55,1	0,65	0,33	87,5
7	60,0	3,4	1,8	55,0	0,43	0,14	94,1
8	58,5	4,5	3,5	51,6	1,27	0,25	90,9
9	60,4	19,1	3,2	42,5	0,49	0,60	75,0
10	59,6	4,5	0,9	54,4	0,84	0,14	94,2

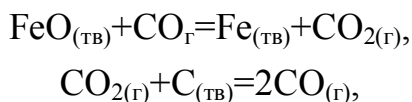
Проведенные исследования показывают, что окатыши, содержащие углерод, уже до температуры 900°С восстанавливаются за счет собственного твердого углерода (табл. 10.10).

Таблица 10.10

Расчет степени восстановления оксидов железа только за счет углерода,  
находящегося в ЖФС

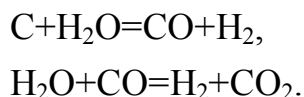
Опыт	Содержание кислорода в навеске, связанного с оксидами железа*, г	Остаточное содержание углерода в ЖФС после восстановления, %	Содержание углерода ЖФС, г		Количество кислорода, удаленного углеродом ЖФС**, г	Восстановление оксидов железа только за счет углерода ЖФС, %
			до опыта	после опыта		
5	2,23	0,62	1,195	0,064	1,508	67,5
6	2,64	0,65	1,415	0,077	1,784	67,5
7	2,41	0,43	1,289	0,047	1,656	68,8
8	2,76	1,27	1,480	0,156	1,765	63,9
9	2,38	0,49	1,276	0,056	1,627	68,2
10	2,37	0,84	1,268	0,090	1,571	66,3

При обычном газовом восстановлении безуглеродистых материалов их внутренние объемы не принимают участия в реакции восстановления из-за топохимического характера процесса. Присутствие твердого углерода внутри окатыша инициирует замкнутую цепь превращений:



реакция восстановления вюстита в железо и реакция Будуара.

Реакция Будуара интенсифицируется за счет образования промежуточных газообразных продуктов CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Сначала образуется CO в результате контакта углерода с оксидами железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+C=Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+CO). В связи с дегидратацией силикатов в связке окатышей выделяется влага, которая участвует в газификации твердого углерода:



Благодаря тонкоизмельченному твердому топливу резко увеличивается поверхность контакта углерода с оксидами железа и возрастает степень прямого восстановления. Из таблиц 10.9-10.10 видно, что степень восстановления углеродом, содержащимся в окатышах (собственный углерод) в интервале температур 700-1000°C составляет 66-68%, а с учетом косвенного

восстановления – 75-94,2% (табл. 10.8-10.10). Время восстановления составило 150 мин.

Характерной особенностью при этом является усиленное вовлечение твердого восстановителя за счет высоких скоростей газификации его диоксидом углерода и водяным паром. По достижении степени восстановления вюстита (около 76%) процесс замедляется. Это связано с образованием таких оксидных соединений как  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  или  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , блокирующих поверхность не восстановленного вюстита. Снижение скорости восстановления вюстита зависит от уменьшения площади контакта вюстита и углерода, уменьшения удельного теплового потока, необходимого для протекания реакции Будуара при повышении температуры в окатышах.

Теоретическая температура начала прямого восстановления равна 682°C. Заметное развитие восстановления получает в интервале 800-900°C и скачок восстановления при температуре 1100°C с образованием металлического железа, являющегося катализатором реакции газификации углерода.

При нагреве самовосстанавливающихся окатышей в интервале температур от 20 до 200°C удаляется гигроскопическая влага ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в количестве 1,6%; от 300 до 460°C удаляется гидратационная влага в количестве 2,5%; в интервале от 450 до 600°C удаляется  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в количестве 1,7%. На дериватограммах при 500°C наблюдается эндотермический пик, который связан с газификацией углеродом. При 500-600°C рентгенографические исследования установили переход  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который обусловлен восстановлением оксида железа. Следующие превращения происходят в интервале температур 600-685°C (2,3% потерь массы), что также связано с процессом восстановления ( $\text{Fe}_x\text{O}_y + \text{C} = \text{Fe}_x\text{O}_{y-1} + \text{CO}$ ,  $x = 1,2$  или 3;  $y = 1,3$  или 4).

Дальнейшие превращения связаны с разложением карбонатов в реакции образования ферритов кальция (700°C), реакции образования карбоната железа (760°C), восстановление феррита кальция (880°C) и прямого восстановления железа через газовую фазу, получаемую газификацией углерода.

Для протекания реакции газификации углерода со значительной скоростью требуется постоянный подвод теплоты. Поток теплоты к окатышам в лабораторной печи переносится от стенок нагревательной печи излучением, а через окатыши – теплопроводностью. Реакция восстановления окатышей с определенной температурой не может продолжаться до ее завершения без подвода теплоты извне. Это связано с необходимостью протекания реакции

газификации углерода, требующей большее количество теплоты по сравнению с нагревом окатышей. Это объясняет наблюдаемый температурный градиент в окатышах.

Для достижения теплового баланса в окатышах необходимо, чтобы:

$$Q_{\text{изл}} = Q_p + Q_{\Gamma} + Q_{\text{в}}, \quad (10.1)$$

где  $Q_{\text{изл}}$  – поток теплоты, излучаемый от печи к окатышам;

$Q_p$  – количество теплоты необходимое на химические реакции всего процесса;

$Q_{\Gamma}$  и  $Q_{\text{в}}$  – количество теплоты необходимое для повышения температуры газообразной смеси CO-CO<sub>2</sub> и твердых веществ.

Теплоту, излучаемую к окатышам можно выразить следующим образом:

$$Q_{\text{изл}} = \sigma \cdot \pi \cdot D_o^2 \cdot \varepsilon_{Fe} \cdot (T_n^4 - T_{\text{нов}}^4), \quad (10.2)$$

где  $D_o$  – наружный диаметр окатышей;

$\varepsilon$  – излучательная способность железа (0,40);

$\sigma$  – константа Больцмана ( $8,10 \cdot 10^{-11}$  ккал/мин·см<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);

$T_n$  и  $T_{\text{пов}}$  – температура печи и поверхности окатышей.

Теплоту, расходуемую на химические реакцию, можно приблизительно приравнять к количеству теплоты, необходимой для реакции газификации углерода, а измеренную суммарную скорость можно принять как равную скорости реакции Будуара, так как эта реакция определяет скорость всего процесса. Количество теплоты, расходуемой на химическую реакцию можно выразить следующим образом:

$$Q_p = \frac{\Delta H}{12} \cdot \left( \frac{dW_c}{dt} \right), \quad (10.3)$$

где  $\Delta H$  – количество теплоты (41200 ккал/моль), расходуемое на реакцию газификации углерода;

$\frac{dW_c}{dt}$  – скорость реакции ( $\frac{dW_c}{dt} = -k \cdot W_c$ );

$W_c$  – масса углерода;

$k$  – константа скорости реакции.

$$Q_p = \frac{\Delta H}{12} \cdot k \cdot W_{co} \cdot \exp(-kt), \quad (10.4).$$

Зависимость  $k$  от температуры можно выразить следующим уравнением:

$$k = 1,3904 \cdot 10^5 \cdot \exp(-38196 / RT), \quad (10.5)$$

тогда:

$$Q_p = \frac{\Delta H}{12} \cdot 1,3904 \cdot 10^5 \cdot \exp(-38196 / RT) \cdot W_{co} \cdot \exp(-kt). \quad (10.6)$$

Сохранение постоянной скорости реакции газификации углерода невозможно в условиях непрерывного изменения теплового потока от печи к окатышам. В связи с этим скорость восстановления будет соответственно изменяться с очень высокой на низкую в ходе восстановления.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что цементная связка способствует сохранению формы и прочности самовосстанавливающихся окатышей при их нагреве в восстановительной атмосфере до полной дегидратации гидросиликатов цементного камня.

Процессы спекания дисперсных железосодержащих частиц в восстановительной атмосфере, последующее образование плотной структуры из железистых оливинов, вюститита во всем объеме и упрочняющего металлического каркаса в поверхностном слое, который при нагреве до 1100°C может занимать около 50% его объема, способствует сохранению формы окатышей вплоть до размягчения в зоне когезии.

Таким образом, ни прочность самовосстанавливающихся окатышей в холодном состоянии, ни их поведение при нагреве в восстановительной атмосфере не ограничивают их применение в качестве окускованного сырья для доменной плавки.

### **10.5 Результаты работы доменной печей с использованием самовосстанавливающихся окатышей на холодной связке**

Доменные плавки проводились на ЗАО «Донецкий металлургический завод».

Химический состав гранулированного углеродистого железоблюха в сравнении с агломератом (ЮГОК) приведён в таблице 10.8.

Таблица 10.8

#### **Химический состав исходных материалов**

	Fe <sub>об</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	C	основность
Агломерат (ЮГОК)	54,11	11,8	9,85	12,1	0,48	-	1,23
Железоблюх	42,72/53,8*	-	8,82	13,96	0,65	6,5	1,58

\* железо приведенное к равной с агломератом основности при отсутствии углерода.



В таблице 10.9 представлены сравнительные показатели работы печи в опытном и базовом периодах. В течение базового и опытного периодов доменная печь №2 работала с вдуванием в горн печи ПУТ приготовленного из смеси углей марок «Т» и «Г» в соотношении 67% к 33%. На печи был установлен и оставался неизменным следующий технологический режим плавки: расход ПУТ – 17 т/час, расход  $O_2$  – 8000 м<sup>3</sup>/час, температура дутья – 1070 °С.

Эти параметры комбинированного дутья обеспечивали уровень теоретической температуры горения 2140 -2145 °С

С 1 по 22 июня основной системой загрузки была система АККО. В периоды неровного хода печи (периодически наблюдались провалы шомполов) для стабилизации хода печи устанавливалась менее «жесткая» система загрузки КАОК. С 23 июня на печи была установлена цикличная система загрузки: 4пАККО + 1пККАО.

Таблица 10.9

Сравнительные показатели работы печи в опытном и базовом периодах

Показатели	База	Опыт	Разность О-Б, +/-	ΔК, кг/т	ΔП, т/сут
Продолжительность, сут	11	16	-	-	-
Простои, %	0	2,56	+2,56	+4,7	-89,8
Тихий ход	0	10,2	+0,2	+0,3	-4,0
Производительность, т/сут	2338	2217	-121	-	-
Расход кокса сухого, кг/т	368	359	-9	-	-
Расход ПУТ, кг/т	174	172	-2	+1,7	-
Температура дутья, °С	1068	1061	-7	+0,8	-4,9
Содержание кислорода, %	25,8	25,5	-0,3	-0,3	-14,7
Выход шлака, кг/т	384	390	+6	+0,8	-8,4
Давление под колошником, КПа	128	122	-6	+0,4	-14,0
Расход ЖРС:					
Окатыши СевГОК, кг/т	916	888	-28	-	-
Агломерат ЮГОК, кг/т	595	518	-77	-	-
Руда железная, кг/т	1	0	-1	-	-
Железофлюс, кг/т	0	135	+ 135	-	-
Всего:	1512	1541	+29	-	-
Расход известняка, кг/т	152	145	-7	-1,3	+8,2
Содержание золы в ПУТ, %	8,5	7,1	-1,4	-2,0	+12,3
Состав чугуна:					
Si, %	0,68	0,66	-0,02	-0,9	+5,6
Mn, %	0,15	0,15	0	0	0
S, %	0,032	0,038	+0,006	-2,2	+ 14,0
Приведённый расход кокса, кг/т	370	359	-11	+2,0	-
Приведённая производительность, т/сут	2242	2217	-25	-	-95,7

Весь июнь на печи использовался кокс марки «Премимум» производства ЗАО «Макеевкокс».

В период опытных плавов на печи проводились испытания ПУТ приготовленного из низкозольных углей. При сравнительном анализе работы печи (таблица 10.9) это отличие в содержании золы в ПУТ учтено отдельной статьей. Приведенные значения расхода кокса и производительности печи рассчитывали с использованием коэффициентов пофакторного анализа, содержащихся в заводской технологической инструкции. Производительность печи в базовом периоде приводили к условиям опытного периода.

В шихте гранулированный углеродистый железоблюк заменяет железорудное сырьё (в нашем случае он вводился в состав подачи в основном вместо агломерата) и флюсы (т. к. он содержит СаО). Экономия кокса при использовании железоблюка складывается из двух статей:

- экономия от снижения расхода флюсов;
- экономия от прихода в печь дополнительного углерода, который входит в состав железоблюка.

Экономия кокса в опытном периоде от снижения расхода флюсов учтена отдельной статьей. Количество углерода, вносимого в доменную печь железоблюком, составляет 8,8 кг/ т чугуна. Приведенное снижение расхода кокса составило 11,0 кг/ т чугуна (9,74 кг С/т чугуна). Коэффициенты замены углерода кокса углеродом железоблюка составляет 1,11.

Полученная экономия кокса хорошо коррелируется с теоретическим анализом влияния содержания углерода в самовосстанавливающихся окатышах на расход кокса. Снижение расхода кокса обусловлено интенсификацией процессов восстановления в химически резервной зоне доменной печи за счёт развития комплексного восстановления.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ефименко Г.Г., Гиммельфарб А.А., Левченко В.Е. Металлургия чугуна. – К.: Выща шк. Головное изд-во, 1988. – 351 с.
2. Металлургия чугуна: Учебник для вузов. 3-е издание / Под ред. Ю.С. Юсфина. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.
3. Коротич В.И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке. - М.: Металлургия, 1974. – 286 с.
4. Теорія металургійних процесів / В.Б. Охотський, О.Л. Костьолов, В.К.Сімонов, Д.А.Ковальов та ін. Л-К.: 13МН, 1997. – 512 с.
5. Бережний М.М., Мовчан В.П. Збагачення та окискування сировини. Дніпропетровськ. – Вежа, 2000. – 365 с.
6. Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации. – М.: Металлургия, 1974. – 288 с.
7. Юсфин Ю.С., Базилевич Т.Н. Обжиг железорудных окатышей. – М.: Металлургия, 1973. – 272 с.
8. Петрушов С.М. Современный агломерационный процесс. – Алчевск: ДонГТУ, 2006. – 360 с.
9. Утков В.А. Высокоосновной агломерат. – М.: Металлургия, 1977. – 156 с.
10. Маерчак Ш. Производство окатышей. (Пер. со словац.) – М.: Металлургия, 1982. – 232 с.
11. Малышева Т.Я. Петрография железорудного агломерата. – М.: Наука, 1969. – 172 с.
12. Теплотехника окискования железорудного сырья / Под ред. С.Г. Братчикова. – М.: Металлургия, 1970. - 344 с.

Навчальне видання

КОВАЛЬОВ Дмитро Арсентійович

ВАНЮКОВА Наталія Дмитрівна

ІВАЩЕНКО Валерій Петрович

КРИКУНОВ Борис Петрович

ЯГОЛЬНИК Максим Вікторович

БОЙКО Максим Миколайович

## **ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВИРОБНИЦТВА ОКУСКОВАНОЇ СИРОВИНИ**

Навчальний посібник

Російською мовою

Відповідальний за випуск *Д.А. Ковальов*

Художній редактор *П.В. Жежурін*

Технічний редактор *Т.І. Руденко*

Коректор *О.В. Чащинова*

Здано на складання 15.09.11. Підписано до друку 23.09.11.

Формат 60 x 84/16. Друк офсетний. Бумага офсетна.

Гарнітура «Times». Ум. др. арк. 27,66

Тираж 120 экз. Заказ № 1168

Видавництво «ІМА-прес»

49000, м. Днепропетровск, вул. Журналістів, 7/215

050-514-52-75, 067-910-61-01. E-mail: IMA@optima.com.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 244 від 16.11.2000 р.

ОКП «Нікопольська друкарня»

53219, м. Нікополь, вул. Електрометалургів, 21

E-mail: tipografiya@ukrpost.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2947 від 28.08.2007 р.



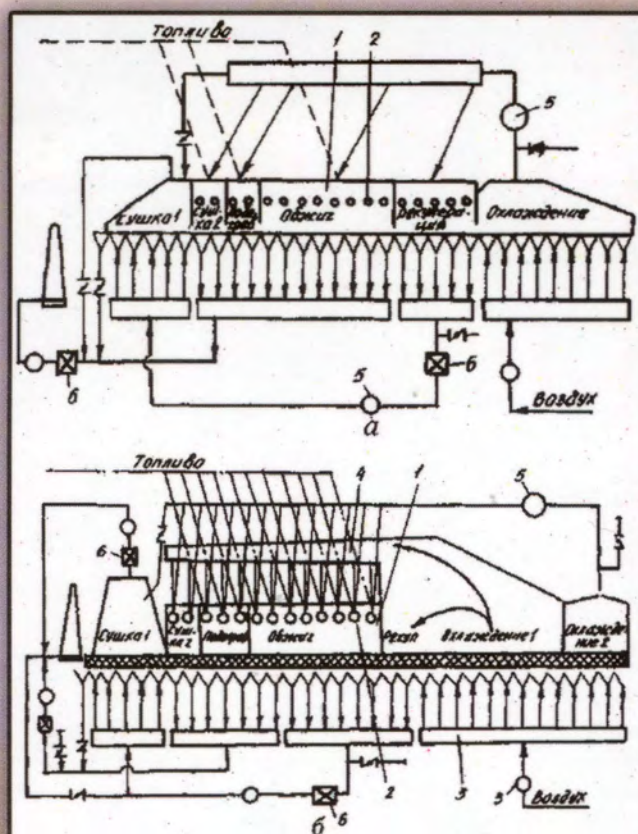


Рис. 8.1 Тепловые схемы обжиговых машин для обжига железорудных окатышей:  
 а – без переточного коллектора;  
 б – с переточным коллектором; 1 – горн;  
 2 – горелки; 3 – слой окатышей; 4 – переточный коллектор; 5 – вентилятор (дымосос); 6 – газоочистка

