

УДК 669.162.1:669.046

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СВЯЗУЮЩИХ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

Т. А. Марютина¹, Е. В. Ширяева¹, Л. О. Шихалиева¹,
Т. В. Никитченко²

¹ Московский физико-технический институт (ГУ) (г. Москва, Россия),

² ОАО «Лебединский ГОК» (г. Губкин, Россия)

Систематизированы сведения об основных связующих добавках, применяемых при производстве окатышей с целью увеличения их ударной прочности. Оценена эффективность использования добавок разного состава и выявлено их влияние на основные показатели качества продукции, получаемой горно-обогатительными комбинатами. Приведены примеры лабораторных и промышленных испытаний по увеличению прочности окатышей вводом добавок.

Ключевые слова: шихта, окатыши, связующее, добавка, бентонит, известь, нонтронит, шлам, полимерное связующее, обжиг, прочность, истираемость.

Улучшению качества обожженных железорудных окатышей посвящены многочисленные исследования, но по-прежнему не найдены универсальное связующее, способное заменить дорогостоящий бентонит, или модифицирующая добавка, коренным образом улучшающая металлургические свойства окатышей. Использование одних групп веществ ведет к разубоживанию готовой продукции, применение других оказывается экономически не выгодно, третьи не обеспечивают необходимый уровень прочности готовой продукции.

Целью данной работы являются анализ литературных источников, а также оценка влияния разных добавок на основные показатели качества окатышей.

Основные критерии при анализе влияния модифицирующих добавок — относительные изменения показателей прочности окатышей: сравнение абсолютных значений прочности окатышей оказалось некорректным, поскольку немаловажным фактором является генезис руд, из которых получены окатыши. Выбранные связующие и модифицирующие компоненты были разделены на определенные группы с акцентом на применяемые для неофлюсованных окатышей.

Используемые при окомковании добавки условно можно разделить на неорганические и органические. К первым относятся глинистые и известково-цементные. Наиболее распространенной добавкой из этой группы, кроме бентонита, является известь. Испытания [1–7] показали эффективность ее применения. Особенностью негашеной извести является высокая скорость взаимодействия с молекулами воды, в результате которого образуется $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Именно это соединение образует пересыщенные растворы, из которых выпадает осадок коллоидного типа, обладающий вязкостью подобно глине. От скорости гидратации извести, количества влаги в шихте, длительности контакта взаимодействующих компонентов зависит эффективность данного связующего, являющегося также флюсом.

При условии использования в шихте $\text{Ca}(\text{OH})_2$ процесс гидратации развивается быстрее, так как отсутствует этап химического взаимодействия CaO с молекулами H_2O и перехода его в гидрат. Кроме того, физическое взаимодействие гидрата кальция с водой — образование раствора не сопровождается экзотермическим эффектом, свойственным гидратации негашеной извести, что способствует равномерному его распределению по поверхности частиц, составляющих шихту компонентов и, соответственно, активизации окомкования.

Известно, что добавки извести не только улучшают комкуемость шихты, но и интенсифицируют обжиг сырых окатышей. Добавка извести ускоряет реакции образования ферритов и снижает температуру начала образования жидкофазной связи по сравнению с добавками известняка [3]. Специалистами ЦГОК были проведены промышленные испытания по замене бентонита карбонатной известью [15] — измельченной смесью оксида ($\geq 50\%$) и карбоната кальция, которая по вяжущим свойствам не уступает извести (как негашеной, так и гашеной). Температура гидратации данной смеси не превышает $50 - 60^\circ\text{C}$. Результаты промышленных испытаний показали эффективность применения карбонатной извести: возросла прочность сырых и обожженных окатышей как на сжатие, так и на сопротивление удару и истиранию, снизился выход мелочи. Результаты определения прочности обожженных безбентонитовых окатышей (опытные — числитель, базовые с бентонитовой глиной — знаменатель) [15]: содержание мелочи $0 - 5$ мм, % — 4,8/6,4; прочность на сжатие, Н/окатыш — 2400/1470; при испытании в барабане на удар содержание фракции > 5 мм, % — 81,7/82,2; при испытании в барабане на истирание содержание фракции $< 0,5$ мм, % — 16,3/15,6; основность, отн. ед. — 0,68/0,7.

В производстве окатышей данный материал широкого применения не получил, несмотря на положительные результаты. Причина — необходимость

строительства цеха по производству извести; кроме того, промышленное использование негашеной или гашеной извести требует соблюдения ряда мер безопасности, что сопряжено с дополнительными капитальными вложениями. В основном добавки извести используют в производстве офлюсованных окатышей, для потребителей же больший интерес представляют неофлюсованные окатыши с большим содержанием железа.

Органические добавки. Их использование позволяет вывести пустую породу из шихты окатышей и тем самым повысить содержание железа в готовом продукте. Связующие этой группы должны быть в порошкообразном состоянии, хорошо растворяться в воде и обладать клеящими свойствами. Этим требованиям наиболее полно отвечает продукт, полученный из целлюлозы, — карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. При расходе 0,2 – 0,4 % эта добавка обеспечивает наибольшую прочность высушенных окатышей (46 – 56 Н/окатыш). На этом же уровне находится прочность высушенных окатышей при добавке 0,3 – 0,5 % поливинилового спирта, что в 1,4 раза превышает прочность окатышей с бентонитом [8]. Для повышения эффективности окомкования и увеличения прочности сырых окатышей наряду с натриевой солью КМЦ можно вводить в шихту водорастворимую соль щелочноземельного металла и низкомолекулярной сильной кислоты в соотношении: натриевая соль КМЦ 0,005 – 1,0 %; соль щелочноземельного металла и низкомолекулярной кислоты 0,01 – 1,0 %. В качестве последней может быть использован хлорид кальция [9].

Большое распространение получило использование полимерных композиций в качестве упрочняющих добавок; как правило, они вводятся с бентонитом. В качестве органической добавки использовали [10, 11] смеси бенто-полимерных композиций (БПК): ПБ-1 и ПБ-3 с разным показателем эффективной вязкости. В ходе испытаний максимальная температура в зоне обжига была снижена с 1350 до 1250 – 1260 °С, что позволило увеличить пористость обожженных окатышей на 0,5 % при одновременном уменьшении длительности пребывания при температуре выше 1150 °С с 9,7 до 6,5 мин.

На Качканарском ГОКе проводили промышленные испытания с использованием интерполимерного связующего (ИПС) из полимерной и минеральной частей, произведенного ООО «Компания Бентонит». Расход ИПС — 0,05 кг/т окатышей, расход бентонита был снижен вдвое, прочность обожженных окатышей увеличилась с 2,30 до 2,72 кН/окатыш [12]. Состав ИПС напрямую зависит от особенностей железорудного концентрата и выбирается экспериментально для каждого ГОКа.

Известны исследования добавки полиакриламида. Объемная концентрация этого органического связующего при расходе 0,2 кг/т соответствовала 0,07 % в составе шихты [13]. Испытания показали, что прочность окатышей с полиакриламидом по сравнению с окаты-

шами, в которые добавлен бентонит, немного ниже, но достаточна для транспортировки и переработки [14].

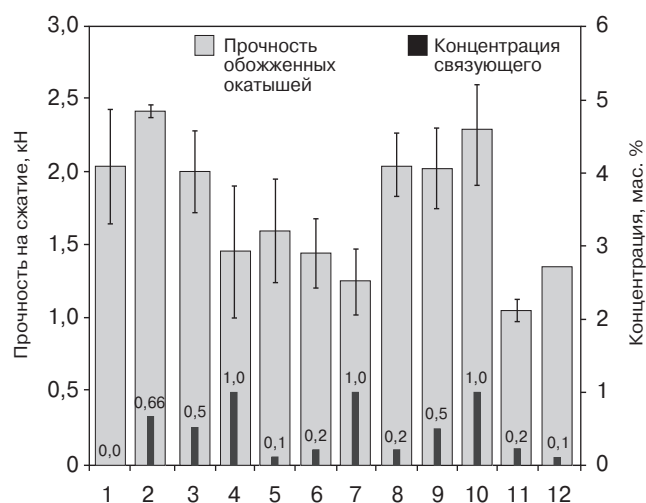
Другое органическое связующее, используемое в процессах окомкования, — полимер «Перидур» на основе целлюлозы. Его промышленные испытания успешно проведены на нескольких зарубежных фабриках. Особенности термообработки окатышей с органическими связующими — большая высота слоя окатышей на ленте и более быстрое окисление магнетита из-за лучшей газопроницаемости слоя окатышей [5]. Данная добавка не получила широкого распространения из-за дороговизны.

Органические добавки в шихту окатышей модифицируют их поровую структуру (создают более развитую структуру с уменьшением размера пор) и способствуют увеличению пористости. В испытаниях достигались разные прочностные свойства обожженных окатышей в зависимости от вида и количества добавки. Органические добавки применяются на ряде предприятий по производству окатышей, однако в ОАО «Лебединский ГОК» после двух лет применения полимеров в технологии производства окатышей отказались от них из-за возросших требований потребителей к прочностным свойствам железорудного сырья. Для получения окатышей с требуемыми прочностными характеристиками при использовании полимеров необходимо поддерживать в зоне обжига температуру на уровне 1280 – 1300 °С при длительности пребывания окатышей в этой зоне 5 – 6 мин.

Комплексные добавки. В работе [16] по применению высокожелезистого цемента, состоящего из железофлюса, показано, что эта комплексная добавка улучшает комкуемость шихты, способствует получению гранул с более плотной упаковкой частиц. Использование в качестве связующего высокожелезистого цемента обеспечивает в процессе окомкования условия для захвата и вкатывания в тело гранулы грубых зерен концентрата.

Введение комплексных добавок в зависимости от их природы по-разному влияет на свойства готовой продукции. В некоторых случаях удается увеличить прочность обожженных окатышей [17], в других — содержание железа в готовом продукте [18, 19]. Подготовка комплексной смеси — всегда достаточно сложный процесс с привлечением дополнительного оборудования для сушки, измельчения или смешивания компонентов, часто сопровождающихся повышенным износом загрузочных и разгрузочных патрубков и транспортеров.

Легкоплавкие добавки. Для повышения холодной прочности обожженных окатышей использовали бутлычное стекло, борат натрия, гудронное мыло, сварочный шлак [4]. В ходе работ, проводимых на рудах скарнового типа Соколовско-Сарбайского ГОКа, базовые окатыши с 0,3; 0,5 и 2,0 % V_2O_5 окомковывали и спекали в лабораторных условиях. Прочность сырых окатышей в результате изменения состава шихты возросла с 8 до 15; 20; 50 Н/окатыш при содержании в них бора соответственно 0,3; 0,5 и 2,0 %. Увеличение



Прочность на сжатие обожженных окатышей без связующего (1) и содержащих органические и неорганические связующие [23]: 2 — бентонит; 3 — NaSiO_3 ; 4 — пшеничная мука; 5 — Перикур; 6 — картофельный крахмал; 7 — целлюлоза; 8 — гемицеллюлоза; 9 — лигносульфанат; 10 — моногидрат лактозы; 11 — полиакриламид; 12 — Alcotak FE8

прочности сырых окатышей авторы объясняют изменением их микроструктуры; обломки кристаллов V_2O_5 превращаются в сростки игольчатых кристаллов сосулина, пронизывающих все тело гранулированных окатышей. Прочность обожженных окатышей также растет [20].

Дальнейшие работы на ССГОК проводили с боратовой рудой, так как чистый V_2O_5 дорогостоящий. Авторы [21] отмечают разную прочность готовой продукции по высоте слоя, что связано с неравномерным распределением температурного поля, когда нижним окатышам не хватает времени и тепла для прохождения всех реакций.

Было замечено, что окатыши с боратовой рудой отличаются от окатышей с оксидом бора более ровным фазовым составом и структурой по высоте слоя. Это влияет на свойства окатышей нижних слоев, позволяя получать продукцию одинакового состава и металлургических свойств. Для интенсификации процесса упрочнения окатышей на стадии жидкофазного спекания, улучшения металлургических свойств достаточно наличия в них 0,20 — 0,35 % оксидов бора, что в исследовании [21] соответствует 1 — 2 % боратовой руды в шихте. Увеличение концентрации оксида бора при существующем режиме обжига приведет к падению прочностных свойств на сжатие при сохранении высоких показателей в процессе восстановления. Было установлено, что предложенная технология позволяет повысить прочность обожженных окатышей на 18,5 %, прочность при восстановлении вдвое, снизить расход известняка на 11 % и бентонита вдвое и может быть рекомендована для использования в промышленных условиях.

Лабораторные опыты по применению буры проводили на ЛГОКе [22]. В рецептуру шихты вводили сухую добавку буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в концентрациях

1; 2,5 и 5 % от массы бентонита. Процесс окомкования проходил устойчиво, механизм гранулообразования соответствовал оптимальному. Слипания окатышей в грозди не наблюдалось. По отношению к базовой пробе в гранулометрическом составе окатышей уменьшился выход фракции > 18 мм, однако при этом возрос выход фракций от 16 до 18 мм. По остальным диапазонам фракционного состава окатыши соответствовали базовому образцу. Показатели прочности на удар и прочности на раздавливание сырых окатышей при использовании сухого реагента «Бура» были на уровне значений базовой пробы. Обожженные окатыши были склонны к спекообразованию. С увеличением в шихте массовой доли буры количество спеков возрастало. При добавлении в рецептуру шихты 2,5 % сухого реагента «Бура» отмечено увеличение прочности окатышей на 150 Н/окатыш по сравнению с базовой пробой (2,55 кН/окатыш). За базовый вариант принимали окатыши, содержащие 0,7 % бентонита и 110 г/т полимера «Floform» [22].

Применение легкоплавких добавок позволяет формировать на ранних стадиях обжига жидкоподвижный расплав, пропитывающий тело окатышей, и, возможно, увеличить их прочность, но существует риск слипания окатышей и формирования конгломерата при образовании большого количества жидкой фазы.

Проблема поиска альтернативных связующих актуальна и за рубежом. В многочисленных работах [23 — 37] сравнивается эффективность применения органических и неорганических добавок. В ходе испытаний, проводимых в Турции, попытались сравнить воздействие на металлургические свойства окатышей связующих — бентонита, NaSiO_3 , пшеничной муки, «Перидура», картофельного крахмала, целлюлозы, гемицеллюлозы, лигносульфаната, моногидрата лактозы, полиакриламида, «Alcotak FE8» [23]. Все серии опытных окатышей обжигали при 1200 °С. Анализ обожженных окатышей показал, что наибольшей прочностью обладали окатыши с добавками бентонита (0,66 %), NaCO_3 (2,0 %), CaCl_2 (2 %), отхода молочного производства (1 %), остальные связующие не придавали окатышам требуемого уровня прочности (рисунок).

ВЫВОДЫ

1. Наиболее технологичным неорганическим связующим материалов является бентонит.

2. Известь может использоваться в качестве связующего вещества при ее производстве в технологическом процессе предприятия, а также обеспечении требуемых мер безопасности.

3. Прогрессивный связующий компонент — полимерный материал, который следует выбирать, исходя из требований к качественным показателям окатышей и соответствия температурно-временного режима их обработки.

4. Применение комплексных и легкоплавких добавок не получило широкого распространения по

причине их сложной предварительной подготовки и нетехнологичности в промышленных условиях.

5. Универсальное связующее, которое удовлетворяло бы всех производителей железорудных окатышей, отсутствует. Вопросы подбора и апробации той или иной добавки должны решаться экспериментально на конкретной фабрике окомкования, исходя из требований к прочностным и металлургическим свойствам окатышей.

6. Метод подбора связующего или модифицирующего материала в качестве шихтового компонента в окатыши наиболее действенен при достижении требуемых свойств железорудного сырья в современных условиях.

7. При выборе добавки необходимо учитывать:

минералогические свойства железорудного концентрата;

требования к качественным показателям готового продукта (содержание железа, отдельных компонентов пустой породы, прочностные и металлургические свойства);

технологические возможности конкретного производства;

стоимость и технологичность предлагаемого материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Журавлев Ф. М., Малышева Т. Я. Окатыши из концентратов железистых кварцитов. — М. : Металлургия, 1991. — 127 с.
- Пат. 800200 СССР. Шихта для получения окатышей / А. А. Салыкин, В. Н. Селезнев, В. В. Карпов и др. ; заявл. 26.12.78 ; опубл. 30.01.81, Бюл. № 4, 1981.
- Савельев С. Г., Федоров О. Г., Соломаха В. Н., Литвинов О. П. Применение извести различного качества при производстве железорудных окатышей // Черная металлургия. Бюл. «Черметинформация». 1985. Вып. 3.
- Юсфин Ю. С., Пашков Н. Ф., Антоненко Л. К. Интенсификация производства и улучшение качества окатышей. — М. : Металлургия, 1994. — 240 с.
- Савельев С. Г., Чижикова В. М. Связующие добавки в процессах окускования железорудного сырья // Обзорная информация института «Черметинформация». 1986. Вып. 1.
- Федоров О. Г., Савельев С. Г. Производство офлюсованных окатышей с использованием активной тонкоизмельченной извести в шихте вместо бентонита // Тезисы докладов Всесоюзной науч.-техн. конф. «Теория и технология подготовки металлургического сырья к доменной плавке». — Днепропетровск, 1985.
- Пашков Н. Ф., Щелбыкин Г. В. Исследование получения окатышей с добавкой в шихту магнезиальной извести // Тезисы докладов Всесоюзной науч.-техн. конф. «Теория и технология подготовки металлургического сырья к доменной плавке». — Днепропетровск, 1985.
- Пожидаева Э. Ю., Ровенский И. И., Попович З. П. и др. Выбор связующей добавки для производства окатышей // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 2. С. 13 — 15.
- Пат. 996485 СССР. Связующее для окомкования железорудных материалов / В. Н. Дорофеев, Э. Ю. Пожидаева, И. И. Ровенский, С. М. Александров ; заявл. 30.07.81 ; опубл. 15.02.83, Бюл. № 6, 1983.
- Усольцев Д. Ю. Исследование влияния бенто-полимерных композиций на свойства железорудных окатышей и совершенствование на этой основе технологии подготовки шихты для их производства : Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2007. — 24 с.
- Шаврин А. В. Исследование и разработка технологических решений по улучшению металлургических свойств окатышей на основе оптимизации их структуры : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2006. — 24 с.
- Воеводин Л. И., Виничук Б. Г. Вахрушев Л. П. и др. Перспективы использования интерполимерных связующих при производстве железорудных окатышей // Сталь. 2008. № 12. С. 43.
- Чижикова В. М., Вайнштейн Р. М. Окомкование железорудных материалов с различными связующими добавками // Изв. вузов. Черная металлургия. 2004. № 2. С. 8 — 10.
- Вайнштейн Р. М. Исследование и разработка технологии производства железорудных окатышей с целью замены бентонита органическим связующим : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Москва, 2004. — 25 с.
- Ефименко Г. Г., Свириденко Ж. В., Каракаш А. И., Шмат К. В. Влияние качества флюса на процессы окускования и качество железорудных окатышей // Сб. науч. тр. «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. — Днепропетровск : ИЧМ НАН Украины, 2008. Вып. 16. С. 293 — 301.
- Кузьменко Л. С., Дмитриевский В. С. Исследования озернения Оленегорского и Ковдорского концентратов с применением высокожелезистого цемента // Тезисы докладов Всесоюзной науч.-техн. конф. «Теория и технология подготовки металлургического сырья к доменной плавке». — Днепропетровск, 1985.
- Карпенко Р. А., Громов А. С. Ферритно-кальциевый флюсосвязующий (ФФС) для железорудных окатышей. — Липецк, ЛГТУ.
- Дворниченко И. Ф., Давидок А. А., Журавлева Г. Д. Использование металлизированного возврата и извести при получении окатышей // Тезисы докладов Всесоюзной науч.-техн. конф. «Теория и технология подготовки металлургического сырья к доменной плавке». — Днепропетровск, 1985. С. 261.
- Ефименко Г. Г., Ковалев Д. А. Освоение технологии производства офлюсованных окатышей с ферритной смесью на Центральном горно-обогатительном комбинате и доменная плавка на них // Тезисы докладов Всесоюзной науч.-техн. конф. «Теория и технология подготовки металлургического сырья к доменной плавке». — Днепропетровск, 1985.
- Малышева Т. Я., Долицкая О. А. Петрография и минералогия железорудного сырья. — М. : МИСиС, 2004. — 424 с.
- Акбердин А. А., Ким А. С., Саркенов К. З. Разработка технологии производства борсодержащих железорудных окатышей // Сталь. 2010. № 6. С. 14.
- Отчет о проведении лабораторно-промышленных испытаний использования модификаторов шихты на фабрике окомкования ОАО ЛГОК. — Губкин : ОАО «Лебединский ГОК», 2007. — 31 с.
- Urvashi Srivastava, S. Komar Kawatra, Timothy C. Eisele. Study of organic and inorganic binders on strength of iron oxide pellets // Metallurgical and material transactions. 2013. Vol. 44B. P. 5.