

В. В. Бочка /д. т. н./, А. В. Двоглазова,
А. В. Сова, С. Е. Сулименко /к. т. н./

Национальная металлургическая академия
Украины, г. Днепро, Украина
e-mail: alicjust53gmail.com

Выбор технологии получения комплексного флюса

V. V. Bochka /Dr. Sci. (Tech.),
A. V. Dvoiehlazova, A. V. Sova,
S. Ye. Sulimenko /Cand. Sci. (Tech.)/

National Metallurgical Academy of Ukraine,
Dnipro, Ukraine
e-mail: alicjust53gmail.com

Choise of the technology of the of the complex flux production

Цель. Так как комплексный флюс является перспективным материалом, необходимо было установить взаимодействие известьсодержащих и железосодержащих материалов при их совместном спекании.

Методика. В качестве исходных материалов использован известняк крупностью 3–10 мм, тонкоизмельченный известняк, железорудный концентрат. Из мелкоизмельченного известняка и концентрата формировалась смесь в различном соотношении концентрата к известняку. Из смеси формировали прямоугольные брикеты. Гранулы формировались из кусочков известняка крупностью 3–12 мм и концентрата. Полученные брикеты и гранулы обжигали в лабораторной установке.

Результаты. Было установлено, что использование в качестве шихтовых материалов для получения комплексного флюса тонкоизмельченного известняка и концентрата существенно ускоряет процесс диссоциации. Однако затраты на получение комплексного флюса из тонкоизмельченного известняка значительно выше и потребуют дополнительного оборудования. Процесс получения гранул более технологичен и практически не требует дополнительных затрат на производство.

Научная новизна. Исследован и установлен механизм взаимодействия между известьсодержащим и железосодержащим материалами.

Практическая значимость. Результаты исследований можно использовать при выборе технологии получения комплексного флюса. (Ил. 4. Библиогр.: 5 назв.)

Ключевые слова: комплексный флюс, обжиг, известняк, концентрат, диссоциация.

Постановка проблемы. В современных процессах подготовки металлургического сырья всё большее применение находит так называемый комплексный флюс. Он представляет собой продукт термической обработки смеси железосодержащих материалов, отходов различных производств, а также известьсодержащих компонентов, прошедших стадию предварительного окускования [1–2]. Характерной особенностью этих флюсов является то, что они, в отличие от известняка и извести, расширяют возможности участия их при агломерации в процессах связывания частиц и формирования гранул, минералообразования, формирования специальных свойств спёка, что благоприятно влияет на эффективность процессов окускования сырья.

На данный момент существуют различные технологии получения комплексного флюса. Наибольшее распространение имеют технологии получения комплексных флюсов в обжиговых печах из гранул, полученных из смеси тонкодисперсных и вязущих материалов. Го-

товым продуктом является кусковый материал в виде гранул, брикетов или кусков неправильной формы, имеющий стабильный химический состав. Применение таких материалов в шихте процессов окускования требует использования дополнительных мероприятий по предварительному приведению их гранулометрического состава к технологическим требованиям. Кроме того, такие материалы имеют низкое содержание свободной извести, что несколько снижает их участие в процессах предварительного окускования шихты.

Одним из эффективных способов получения комплексного флюса является способ [3–4], в соответствии с которым гранулы, полученные путём нанесения на кусочки известняка определённой крупности слоя железосодержащего материала заданной толщины, обжигаются по агломерационной технологии на конвейерной машине. Стоит отметить, что данные технологии получения комплексного флюса не имеют достаточного теоретического и эксперимен-

тального обоснования механизма формирования состава и структуры комплексного флюса при взаимодействии известняка ядра гранулы с нанесенными на неё различными материалами, особенно с металлургическими отходами, что ограничивает возможности данной технологии в получении комплексного флюса с заданными свойствами.

Целью данной работы является исследование закономерностей совместного поведения известняка с различными добавками и разработка на их основе механизма формирования комплексного флюса с заданными свойствами.

Теоретические исследования проводились с помощью математической программы [5]. Был проведен термодинамический и кинетический анализ взаимодействия известняка с железосодержащим материалом. При этом было установлено, что добавка к известняку различных компонентов, таких как Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ускоряет процесс диссоциации известняка и снижает расход теплоты на процесс за счёт образования соединений из извести и указанных оксидов. Реакции диссоциации известняка и реакции взаимодействия извести с оксидами железосодержащих материалов приведены ниже:

1. Чистый известняк:

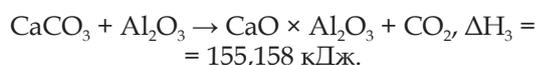


2. Известняк с железосодержащим материалом:

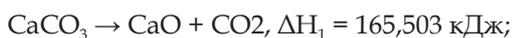
а) взаимодействие с Fe_2O_3 концентрата :



б) взаимодействие с Al_2O_3 концентрата:



в) взаимодействие с SiO_2 концентрата:



Из приведенных реакций видно, что при совместном обжиге известняка с железосодержащим материалом происходит взаимодействие извести с оксидами, что снижает затраты теплоты на процесс диссоциации известняка.

Экспериментальные исследования. Исследования проводились в лаборатории кафедры металлургии чугуна НМетАУ. Для исследования

использовали следующие шихтовые материалы:

– концентрат крупностью менее 0,1 мм; известняк крупностью менее 0,1 мм; известняк крупностью 3–12 мм; топливо крупностью 3–5 мм. Из мелкоизмельченного известняка и концентрата формировалась смесь в различном соотношении концентрата к известняку: 25/75, 50/50, 25/75 и 100 % чистый известняк. Из смеси формировали прямоугольные брикеты размером 10×10×8 мм и спрессовывали их в пресс-машине. Различное соотношение известняка и концентрата показывает разницу в скорости и степени диссоциации известняка со смесью и чистого известняка. Для формирования гранул кусочки известняка крупностью 3–12 мм предварительно смачивались и направлялись в гранулятор для накатывания гематитового концентрата. Толщина слоя накатанной смеси изменялась в пределах 0,5–1 мм. После получения гранул известняка их смешивали с твёрдым топливом (количество топлива – 8 %). Полученные брикеты и гранулы обжигали в лабораторной установке, снабженной весовым устройством и анализатором состава отходящего газа. Исследования проводили в температурном интервале 900–1300 °С.

Результаты исследования. Результаты исследования приведены на рис. 1–3. На рис. 1 приведены результаты исследования степени диссоциации брикетов из смеси известняка и концентрата. Видно, что степень диссоциации зависит от температуры в реакционном пространстве и количества железосодержащей добавки. При температуре 900 °С (рис 1а) максимальная степень диссоциации составила для брикетов из смеси, состоящей из 75 % концентрата и 25 % известняка, более 80 %. Для чистого известняка при таких же условиях степень диссоциации составила 43 %.

Повышение температуры до 1000–1100 °С и 1200 °С (рис. 1б, в, г) существенно ускоряет процесс разложения брикетов как из чистого известняка, так и из смеси концентрата с известняком. При температурах 1000 °С и 1100 °С степень диссоциации брикетов из чистого известняка приблизилась к степени диссоциации брикетов из смеси, но время достижения одной и той же степени разложения для чистого известняка было намного больше.

При температуре 1200 °С (рис. 1) степень полной диссоциации брикетов из смеси известняка с концентратом достигается при меньшем времени выдержки (примерно 2 минуты), что свидетельствует об активном протекании процессов взаимодействия вновь образовавшейся извести с оксидами железосодержащего материала. При данной температуре начинают образовываться

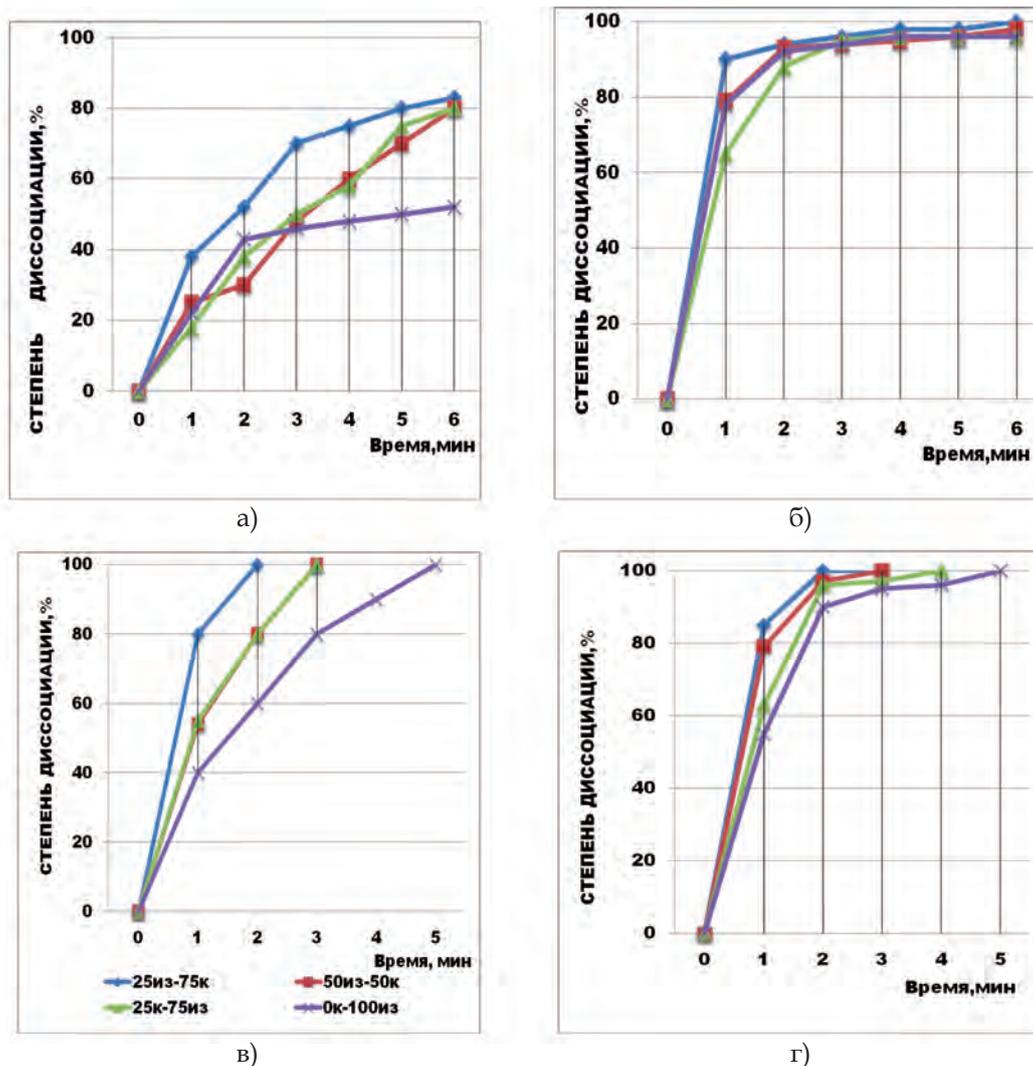


Рис. 1. Степень диссоциации брикетов из смеси известняка и концентрата в различном соотношении при различных температурах: а) 900 °С; б) 1000 °С; в) 1100 °С; г) 1200 °С

ся жидкие фазы из реагирующих веществ, что улучшает разложение брикетов из смеси.

На рис. 2 представлены результаты определения скорости диссоциации брикетов из чистого известняка и брикетов из смеси концентрата с известняком. Наиболее значительное влияние на скорость диссоциации добавка концентрата оказывает при температуре 900 °С (рис. 2а). Максимальная скорость диссоциации достигается при диссоциации брикетов, состоящих из смеси из 75 % концентрата и 25 % известняка.

При повышении температуры до 1000 °С (рис. 2б) скорость диссоциации выше для брикетов из смеси лишь на первой минуте. Ко второй минуте выдержки они выравниваются, а в дальнейшем скорость диссоциации выше для брикетов из смеси 75 % концентрата и 25 % известняка. Заметное отличие наблюдается при повышении температуры до 1100 и 1200 °С (рис. 2в, г). Причём это в большей степени характерно для начального периода диссоциации.

Наличие наката на известняке из чистого концентрата снижает степень диссоциации известняка, по сравнению с брикетами из смеси (рис 3б). При температуре 900 °С степень диссоциации гранул с накатом составила лишь 43 %, так же, как и для чистого известняка.

При повышении температуры до 1100–1200 °С наличие наката из концентрата на гранулах известняка оказывает заметное действие на степень диссоциации известняка, по сравнению чистым известняком. Время для полной диссоциации известняка с накатом составило при этих температурах 5 и 3 минуты соответственно, в то время как для чистого известняка оно составило 6 и 4 минуты. Известняк с накатом обжигали также при температуре 1300 °С. Полная степень диссоциации для чистого известняка при этой температуре достигается за 4 минуты, а для известняка с накатом – за 2 минуты.

На рис. 3 приведены результаты скорости диссоциации чистого известняка и известняка с

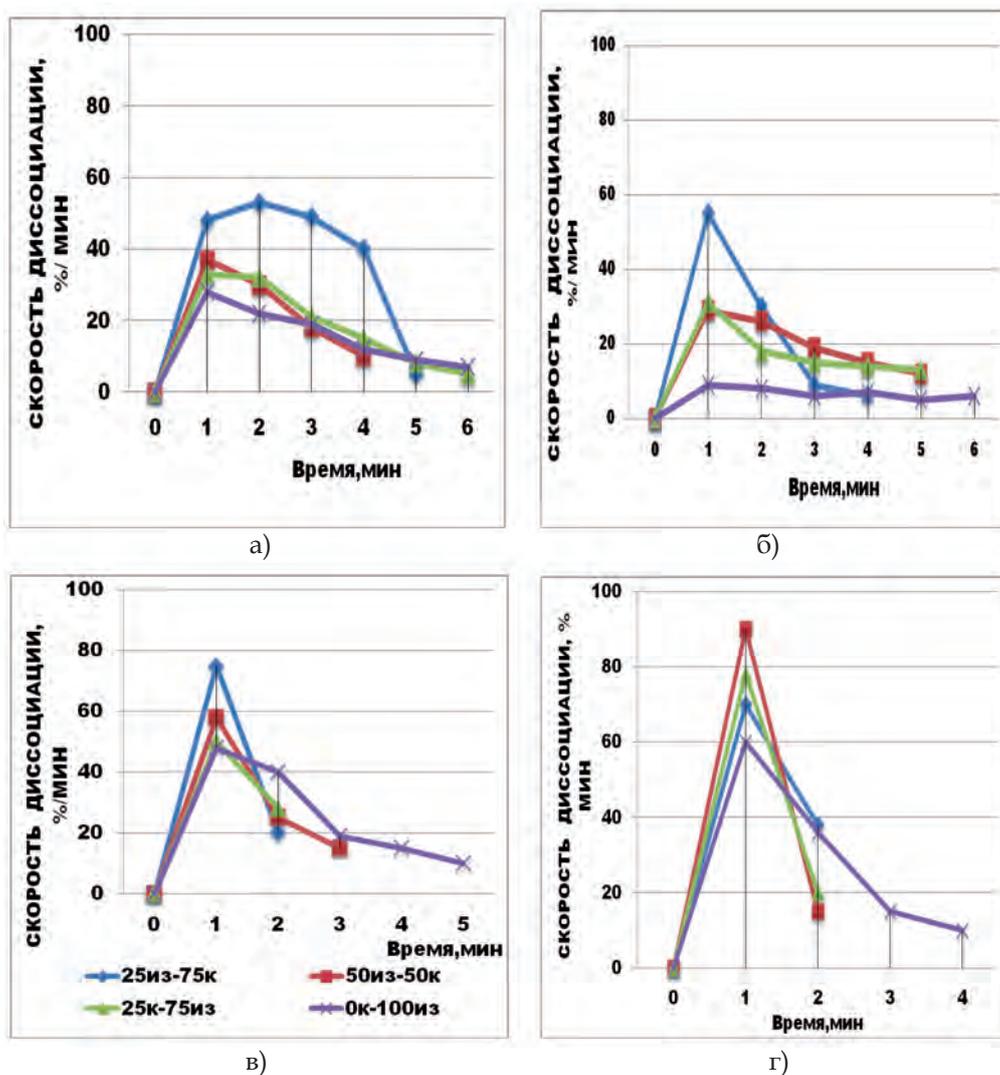


Рис. 2. Скорость диссоциации брикетов из смеси известняка и концентрата в различном их соотношении при различных температурах: а) 900 °C; б) 1000 °C; в) 1100 °C; г) 1200 °C

накатом. Из графиков видно, что при температуре 900 °C скорость диссоциации практически одинакова как для известняка с накатом, так и для чистого известняка. При повышении температуры до 1000 °C скорость диссоциации повышается, но остается одинаковой как для известняка с накатом, так и для чистого известняка.

При повышении температуры до 1100–1300 °C скорость диссоциации известняка с накатом выше, чем для чистого известняка. Так же, как и для брикетов из смеси, для гранул с накатом повышение скорости диссоциации больше лишь в начальный период диссоциации. Со временем скорости диссоциации выравниваются.

На рис. 4 приведен процесс взаимодействия между концентратом в накате и известняком при различных температурах.

При $t \geq 900$ °C (рис. 4а) за счёт подачи внешней теплоты гранула с накатанным слоем концентрата нагревается до 900 °C. При продвижении вглубь гранулы температура снижается.

В корочке наката начинается разложение известняка в накатанной смеси. Образующийся CO_2 через поры накатанного слоя удаляется в ламинарную плёнку, а затем в атмосферу. Образующееся из известняка наката небольшое количество извести разрыхляет корочку наката и делает её более доступной газу CO_2 , с другой стороны, эта известь вступает в твёрдофазные реакции, прежде всего с оксидом железа концентрата, образуя однокальциевый феррит. Выравнивание температуры по радиусу гранулы приводит к началу разложения основного куска известняка на границе известняк – накат. Повышение данной температуры >900 °C ускоряет процесс разложения известняка как в накате, так и в ядре гранулы. При этом серьезного влияния оксиды концентрата на скорость диссоциации известняка не оказывают.

При температурах ≥ 1000 °C (рис. 4б) ускоряется процесс твёрдофазного взаимодействия извести с оксидами в накатанном слое. Одно-

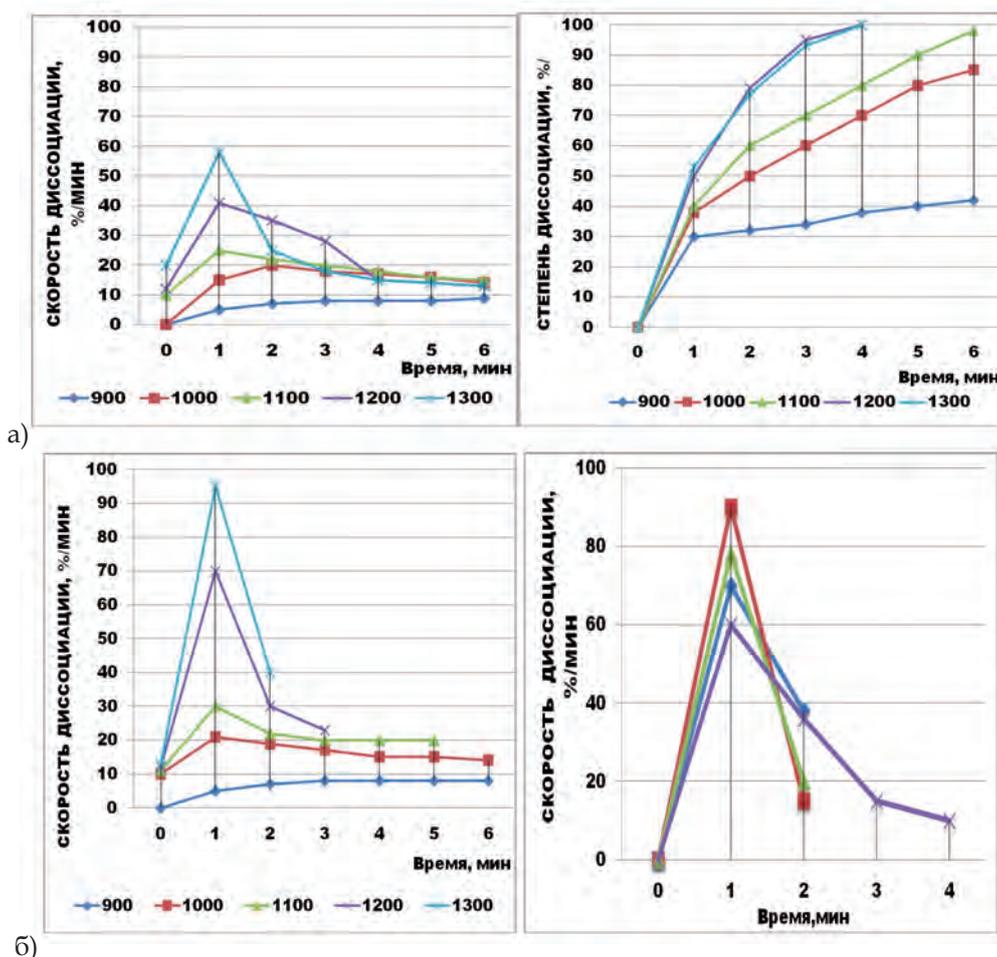
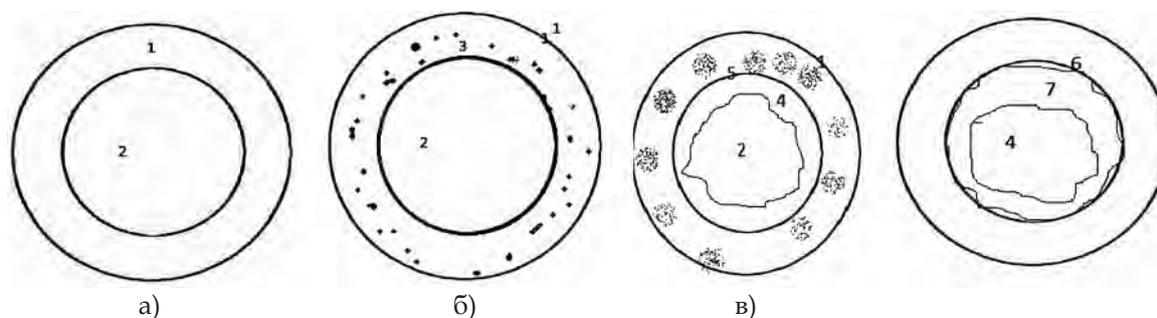


Рис. 3. Кинетика диссоциации известняка чистого (а) и покрытого оболочкой из железорудного концентрата (б) при различных температурах



1 – накатанный слой; 2 – известняк; 3 – зона начального протекания реакций взаимодействия; 4 – известь; 5 – зона взаимодействия образующейся извести с оксидами концентрата; 6 – спеченные ферриты; 7 – зона пропитки расплавом

Рис. 4. Механизм взаимодействия между концентратом в накате и известняком при различных температурах: а) 900 °С; б) 1000 °С; в) 1100 °С; г) 1200–1300 °С

временно начинается процесс интенсивного разложения известняка в направлении от границы раздела наката и известняка к ядру. При этом образующийся слой извести имеет высокую рыхлость и отрывается от слоя корочки. На этой стадии ещё не проявляется решающее влияние на разложение известняка компонентов концентрата.

При температуре 1200 °С (рис. 4в, г) и более к отмеченным выше процессам добавляется плавление эвтектики на основе ферритов кальция и образование расплава. Этот расплав заполняет образовавшиеся рыхлости извести (поры) и вступает в непосредственный контакт с образующейся известью. С этого момента начинается интенсивное развитие жидкофазных

реакций взаимодействия извести разложившегося известняка с оксидами концентрата (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3). Это способствует, с одной стороны, ускорению реакции разложения известняка по термодинамическим причинам. С другой стороны, эти реакции происходят с выделением теплоты, что при неизменной температуре с внешней стороны гранулы способствует повышению температуры внутри гранулы и ускорению процессов разложения известняка. Процесс пропитки извести расплавом, образовавшимся в слое наката, перемещается вглубь гранулы, интенсифицируя вышеуказанные процессы. Глубина пропитки достигает в зависимости от диффузионно-кинетических условий 20–40 % от суммарной площади сечения гранулы. В этих условиях скорость диссоциации известняка в максимальной степени определяется влиянием количества оксидов из расплава, и она становится равной скорости диссоциации известняка из его смеси с концентратом. В момент окончания разложения и охлаждения известняка ядра сечения гранулы имеет многослойную структуру: слой смешанного материала (снаружи), слой промежуточного продукта и слой обожженной извести в ядре гранулы в количестве 15–25 % от содержания извести в известняке. Полученный продукт находится в виде обожженных отдельных гранул или спеченных в друзы. Такой материал после предварительного дробления может с успехом применяться в виде комплексного флюса в шихте процессов окускования металлургического сырья.

Выводы. При сравнении технологий получения комплексного флюса из тонкоизмельченных материалов и гранул с накатом из железосодержащего материала видно, что достижение полной степени диссоциации известняка для гранул с накатом требует больше времени, чем для брикетов из тонкоизмельченного известняка и концентрата. Это объясняется большей реакционной поверхностью тонкоизмельченного известняка, и он более активно взаимодействует с оксидами концентрата. Но в этом случае вся образующаяся известь переходит в различные соединения, что уменьшает эффективность его применения в процессах окускования сырья.

Библиографический список / References

1. Ферритокальциевый материал – основа ресурсосберегающих технологий металлургического производства / В. П. Хайдуков, М. В. Тучина [и др.]. // Теория и технология производства чугуна и стали: сб. тр. Международной НТК. – Липецк, 1995. – С. 203–208.

Hajdukov V. P., Tuchina M. V. *Ferritokal'cievyj material – osnova resursoberegajushih tehnologij*

metallurgicheskogo proizvodstva. Teorija i tehnologija proizvodstva chuguna i stali. Lipeck, 1995, pp. 203–208.

2. Способ получения комплексного флюса. Авторское свидетельство СССР № 1507826. С. 22 В 1/14. Оpubл. в Б.И. / В. П. Хайдуков, А. М. Позживанов [и др.]. – 1986. – № 34.

Hajdukov V. P., Pozhivanov A. M. *Sposob poluchenija kompleksnogo fljusa.* Avtorskoe svidetel'stvo SSSR no. 1507826. S. 22 V 1/14. Opubl. v B.I. 1986, no. 34.

3. Способ получения ожелезненной извести. Авторское свидетельство СССР № 834166 кл. С22В1/14, заявл. 30.05.81.

Sposob poluchenija ozhelznennoj izvesti. Avtorskoe svidetel'stvo SSSR no. 834166 kl. S22V1 /14, zajavl. 30.05.81.

4. Способ получения желефлюса. Авторское свидетельство СССР № 602576, заявл. 15.04.78 кл. С22В1/00.

Sposob poluchenija zhelefljusa. Avtorskoe svidetel'stvo SSSR no. 602576, zajavl. 15.04.78 kl. S22V1/00.

5. Математическая модель HSChemistry 6.0. Финляндия, 2014.

Matematicheskaja model' HSChemistry 6.0. Finljandija, 2014.

Purpose. Because the complex flux is a perspective material there is a need to install an interaction at joint burning lime-containing and iron-bearing materials.

Methodology. There were used a limestone size 3–12 mm, a powdered limestone and iron concentrate as a source materials. Was forming a mix in the different ratio from powdered limestone and iron concentrate and formed from these mix rectangular briquettes. From limestone size 3–12 mm and iron-concentrate were forming a granules the different size. Received briquettes and granules were burning in the laboratory furnace.

Findings. The used a powdered materials for the production the complex flux is more significantly the dissociation process of the limestone. However the used powdered materials cost more than the production of the granules. The production of the granules more technically and doesn't require an additional cost for its production.

Originality. There was conducted a mechanism of interaction between lime-containing and iron-bearing materials at their joint burning.

Practical value. The results of this article can be use at the choice technology of the production the complex flux.

Key words: integrated flux, calcining, limestone, concentrate, dissociation.

**Рекомендована к публикации
д. т. н. А. К. Таракановым**

Поступила 18.11.2016