

УДК 622.78

И. В. ПИЛЬЩИКОВ, аспирант, Г.Г. ГУБИН, канд. техн. наук, доц.,
Криворожский национальный университет

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ И СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ НА ПОКАЗАТЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОКОМКОВАНИЯ

Основными направлениями совершенствования технологии производства железорудных окатышей на горно-обогатительных комбинатах СНГ и Украины, которые обеспечат улучшение их качества при значительном снижении теплоресурсных затрат на процесс и повышение экологической безопасности производства, являются: стабилизация и улучшение качества железорудного концентрата, упрочняющих и флюсующих добавок, а также сырых окатышей (влажность, прочность, гранулометрический состав). Одним из таких направлений может стать разработка научно-обоснованных технологических решений по созданию комплексных связующих композиций с целью снижения отрицательного влияния высокоминерализованных шахтных вод, сбрасываемых в хвостохранилища горно-обогатительных комбинатов Кривбасса, влияющих на качество окатышей и на формирование оптимальной структуры и металлургические свойства. Оптимизация на этой основе технологии подготовки шихты и термообработки окатышей на обжиговой конвейерной машине.

Комплексный реагент-активатор, в состав которого входит органическое полимерное связующее на основе *N*-карбоксиметилцеллюлозы, применен для снижения влияния солей жесткости воды, улучшения связующих свойств шихты и ее комкуемости. Наиболее высокими свойствами умягчения воды, в составе реагента-активатора, обладают фосфаты: триполифосфат натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $6\text{H}_2\text{O}$) и тринатрийфосфат ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), которые образуют с солями жесткости достаточно труднорастворимые фосфаты кальция, а также применяется кальцинированная сода.

Все это изменяет ионный состав и физико-химические свойства технической воды, что дополнительно сказывается на комкующей способности железорудного концентрата, активизирует нерудную составляющую концентрата, активизирует бентонитовое связующее и используемый в некоторых случаях торф, который и сам обладает связующими свойствами. За счет повышенной скорости миграции воды при окомковании усиливается процесс зародышеобразования, при значительном уменьшении расходов связующего.

Ключевые слова: активация бентонита, высокоминерализованная вода, полимерные связующие, кек концентрата, соли жесткости.

Получение сырых окатышей происходит при окатывании тонкодисперсного железорудного материала увлажненного до определенной степени. Тонкоизмельченный железорудный порошок относится к гидрофильным дисперсным системам, характеризующимся интенсивным взаимодействием с водой.

Процесс формирования гранул из увлажненного железорудного концентрата представляет собой совокупность различных явлений смачивания, капиллярного насыщения, осмоса, набухания, поверхностного диспергирования и др. Наиболее стройную систему формирования гранул окатышей разработал В. И. Коротич.

Ведущим фактором, определяющим прочность сцепления частичек во влажном состоянии, является удельная поверхность материала, которая тем больше, чем выше содержание наиболее мелких фракций.

Другим важным фактором, влияющим на окомкование, является содержание влаги в шихте, которую определяют экспериментально и количество ее составляет порядка 10%, а это в объеме шихты больше чем количество известняка и бентонита вместе взятые.

В связи с длительным поступлением и накоплением в хвостохранилище СевГОКа высокоминерализованной шахтной воды (более 35 лет), что привело к увеличению жесткости технологической воды в фильтруемой пульпе и, следовательно, в жидкой фазе кека концентрата с 8,5 мг-экв/л до 85 мг-экв/л в 2014 г., что более чем в 10 раз превышает начальный показатель (проектный). а в отдельные месяцы превышает 90 мг-экв/л, в результате чего снизилась эффективность использования связующих свойств бентонита, так как в жидкой фазе повышенной жесткости бентонит диспергирует очень плохо вследствие протекания ионообменных процессов (замещение ионов щелочных металлов в составе бентонита ионами щелочно-земельных элементов жидкой фазы).

Среднемесячные колебания по жесткости составляют достаточно высокий разброс: +/- 5-15 мг-экв /л. Жесткость оборотной воды в течение года возрастает в летние месяцы в мае с 70-75 мг-экв/л до 83-95 мг-экв/л в августе месяце.

Минерализация также выросла более чем в 10 раз. Количество хлоридов выросло более чем в 20 раз, сульфатов более чем в 3 раза.

Анализ приведенных в литературе базовых исследований о роли высокоминерализованных вод в окомковании показал, что их влияние на металлургические свойства окатышей практически не рассматривалось. Как правило, исследователи основное внимание уделяли технологии получения сырых окатышей, изучению процессов, происходящих в области высоких температур при термообработке окатышей, а вопросы качества воды и ее роль в этих процессах считались второстепенным.

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. Наибольшее распространение в производстве нашел бентонит, - это глины, отличающиеся тонкой дисперсностью, ионообменной способностью, высокой степенью, набухаемости при увлажнении, связностью, способностью постепенно выделять воду при нагреве. 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 ($600-900 \text{ м}^2/\text{г}$), 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. Однако, необходимость значительных расходных дозировок (0,5-1,5 %) до 2% при использовании глины вскрышных пород приводит к снижению общего содержания железа. Интенсивность набухания глин зависит от минерализации воды, с которой они контактируют. Чем больше минерализация, тем меньше степень набухания. На интенсивность набухания влияет и валентность катионов. Скорость и объем набухания, как уже отмечалось выше, в значительной степени зависят от обменного комплекса глин.

Гидратация и набухание глинистых частиц играет важную роль в процессах диспергирования, следовательно, чем легче диспергирует глина, тем меньше ее расход для приготовления единицы объема с заданными реологическими характеристиками.

Другим аспектом, сдерживающим эффективность использования только бентонита, является его слабая относительная роль в формировании поровой структуры окатыша. Последнее, в значительной мере, определяет как закономерности окисления окатышей при их подготовке, так и восстановление при последующем металлургическом переделе.

Основное влияние на работу обжиговых машин и, как следствие, на качество и количество обожженных окатышей, расход топливно-энергетических ресурсов, оказывает качество сырых окатышей и их влажность. Эти показатели определяются качеством концентрата по влажности, (допустимые отклонения $\pm 0,2\%$), его крупностью, удельной поверхностью, и содержанием железа. Одним из важных факторов в существующих условиях является качество связующих добавок. Повышенная влажность концентрата и снижение вяжущих свойств добавок приводят к производству некондиционных сырых окатышей и ухудшению процесса сушки. Сырые окатыши имеют повышенную шероховатость, большое содержание класса -5 мм, в том числе и за счет разрушения крупных классов, что в свою очередь, повышает газодинамическое сопротивление слоя и приводит к выдуванию агрессивных газов, содержащих хлористые и сернистые соединения, через уплотнения машины в корпус фабрики, ухудшая термообработку окатышей, условия труда, вызывая интенсивную коррозию технологического оборудования, газоочисток, металлоконструкций, для защиты от которой необходимо применять только краски содержащие полимерные композиции.

Одной из причин, сдерживающих рост производительности обжиговых машин и качества производимой продукции является:

недостаточная прочность сырых окатышей, повышенная массовая доля некондиционных по крупности окатышей;

уменьшение живого сечения колосниковой решетки обжиговых тележек, вследствие забивания зазоров между колосниками рудной пылью с цементирующей связкой;

В процессе термообработки окатышей хлориды частично возгоняются и уносятся с отходящими газами, конденсируясь по пути прохождения, в первую очередь на колосниках, а затем, по направлению газового потока, на стенках вакуум-камер, коллекторов, вентиляторов. Уста-

новлено, что с одной тонной сырых окатышей на обжиговую машину поступает более трех килограммов хлоридов и сульфатов кальция, магния, натрия, а в сутки более 35 т.

Налипший материал представляет собой плотную массу серого цвета, который прочно сцеплен с поверхностью и имеет форму налета. В их поры попадают возгоны и водные растворы солей хлора, серы, способствующие не только окислению, но и цементации продуктов окисления. В процессе непрерывной работы обжиговой машины этот цикл многократно повторяется, что приводит к постепенному зарастанию колосниковой решетки. Для частичного снижения влияния этого фактора проектом предусмотрено устройство механической очистки колосников обжиговых тележек ударного действия, что приводит, в свою очередь, к разрушению части колосников и их выпадению, а также снижает срок службы обжиговых тележек.

Повышенная влажность концентрата и низкий гранулометрический состав сырых окатышей снижают температуру теплоносителя в вакуум-камерах, повышает его влагосодержание, что и далее интенсифицирует процесс залипания колосникового поля.

Анализ результатов оборотной технической воды, которая идет на обогащение руды и затем в составе кека концентрата попадает на его окомкование, показал, что увеличение солей жесткости происходило за все время сброса шахтных вод в хвостохранилище СевГОКа в среднем на 2,5-3,7 мг-экв./л в год. В последние годы прирост солей жесткости увеличился в 2000 г. от (36,68 мг-экв./л) до (84,95 мг-экв./л) в 2013 г., т.е. на 48,27 мг-экв./л, а в отдельные месяцы она превышает 100 мг-экв./л. Количества хлоридов и сульфатов выросло почти в два раза.

Это говорит о том, что с углублением шахтных выработок постоянно увеличивается и накапливается количество солей жесткости в сбрасываемой в хвостохранилище воде и происходит ее дальнейшая минерализация. При достижении глубины шахт 1,5-2 км, по прогнозу гидрогеологов, положение еще более ухудшится, начинаются высококонцентрированные соляные рассолы. Шахтами вскрыты хлоридные рассолы с минерализацией до 143 г/л. Рассолы, являясь частью общешахтных водопритоков, определяют повышенную минерализацию шахтных вод, [10]. Изложенное позволяет сказать, что не только применяемая на практике активация (модификация) глины, но и активация оборотной воды для извлечения ионов жесткости (Ca, Mg) из кека концентрата для фабрик окомкования в настоящее время играет более важную и актуальную роль, чем несколько лет назад. Так например, если максимум набухания у бентонитовой глины в пресной воде больше первоначального в 18-20 раз, то в соленой воде он в 10 раз меньше.

Активация глинистых материалов происходит за счет изменения их коллоидно-химических свойств. Основным процессом при активации глины является замена двухвалентных ионов кальция и магния на одновалентный ион щелочного металла.

Обычно для активации глин используется кальцинированная сода. Важным моментом является не только необходимость вводить оптимальное количество соды в среднем по отношению к массе глины, но и равномерность ее дозирования и распределения, ко всему объему глины, так и в микрообъеме ее частиц. Для условий СевГОКа это хорошо опробовано и достигается «сухим» методом активации путем механического перемешивания соды с бентонитовой глиной в определенной пропорции в аэросушильной системе с мельницей Ш-50А.

Активация в этом случае происходит за счет естественной влажности подсушенной глины.

Существенным преимуществом выбранного метода активации по отношению к другим является его максимальная приближенность к производственным условиям, простота аппаратного оформления, возможность создания одинаково оптимальных технологических условий активации и сравнительно невысокая себестоимость процесса.

Лабораторные исследования по активации воды (умягчению) подтвердили высокие свойства солей фосфатов натрия по замещению обменного катиона кальция и магния ионами натрия.

Для подтверждения и реализации предложенной концепции был проверен реагент-активатор с водоумягчающими свойствами решающий три задачи:

активация (модификация) вскрышной глины Первомайского

активация (умягчение) воды в кеке концентрата для извлечения ионов жесткости (Ca и Mg).

снижение влияния зарастания колосниковой решетки за счет улучшения качества сырых окатышей, улучшения термообработки окатышей на обжиговой машине.

Органическое полимерное связующее на основе Na-карбоксиметилцеллюлозы применено для улучшения связующих свойств шихты и ее комкуемости. Растворы натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в воде характеризуются высокой вязкостью. При добавлении низкомолекулярной фракции к раствору высокомолекулярной фракции вязкость уменьшается, несмотря на увеличение концентрации полимера. В водном растворе данный полимер является полиэлектролитом. Данный полимер производится на целлюлозной основе. В связи с тем, что основное сырье - целлюлоза имеется в большом количестве, предполагается, что в будущем его стоимость, по сравнению с синтетическими полимерами, будет умеренной. Преимущество связующего этого типа заключается в том, что оно не токсично и продукты высокотемпературного обжига практически полностью состоят из CO_2 и H_2O , не содержат элементов, которые могут снижать качество чугуна, например, серы и фосфора. Это связующее можно добавлять к концентрату как в виде раствора, так и в сухом виде. Надо учитывать, что эффективность полимера падает в минерализованных системах, поэтому его используют в комбинации с другими реагентами или предпочитают крахмальные (например, крахмал модифицированный или декстрин).

В ходе эксперимента отработывался режим составления исходной смеси реагента-активатора с глиной для подачи на окомкование в соотношении 1:10.

В результате дозирования удалось достичь соотношения реагент-активатор к глине 1:11. Процесс измельчения смеси с глиной проходил удовлетворительно в режиме измельчения глины Первомайского месторождения.

Снижение показателя гранулометрического состава смеси по отношению к гранулометрическому составу глины обусловлено положительным влиянием физико-химических свойств реагента-активатора на флокуляцию материала.

Таблица 1

Параметры измельчения активирующей смеси и глины в период промышленных испытаний

Контролируемые параметры	Опытный период
Массовая доля влаги:	
глины, %	28,5
Водоумягчающий реагент-активатор, %	12,5
смеси, %	27,5
Параметры работы мельницы	
производительность мельниц, т/ч	12,44
глины, т/ч	11,60
Водоумягчающий реагент-активатор, т/ч	0,88
температура отходящих газов, °С	80-90
расход природного газа, м ³	430-450
ситовый анализ, %	81,2-89,2
влажность материала, %	1,5-2,91

Снижение показателя гранулометрического состава смеси по отношению к гранулометрическому составу глины обусловлено положительным влиянием физико-химических свойств реагента-активатора на флокуляцию материала.

Дозирование компонентов шихты осуществлялось исходя из заданного соотношения для обеспечения требуемого модуля основности = 0,5 ед., дозирование смеси реагент-активатор-глина при этом не вызывало никаких затруднений.

В табл. 2 приведены удельные расходы компонентов шихты при среднем показателе расхода смеси за основной период работы – 3,6 кг/т.

Таблица 2

Удельные расходы компонентов шихты

Наименование показателя	Базовый период	Опытный период	Отклонение
Удельный расход (по сухому)			
концентрата, кг/т	930,57	937,64	+ 7,07
известняка, кг/т	67,92	65,8	- 2,12
бентонита, кг/т	10,00	3,27	- 6,73
Водоумягчающий реагент-активатор, кг/т	0	0,33	+ 0,33
Удельный расход (с учётом влаги и мех. потерь)	1071,55	1079,21	+ 7,66
концентрата, кг/т	76,86	74,47	- 2,39

известняка, кг/т		5,23	- 10,41
бентонита, кг/т	15,64	0,4	+ 0,4
Водоумягчающий реагент- активатор, кг/т	0		

Как видно из представленных данных удельные расходы компонентов шихты опытного и базового периода имеют отличительные характеристики, из которых можно сделать выводы:

Добавка данного реагента-активатора в количестве 0,4 кг на 1 т окатышей позволил в три раза снизить расход не активированной (вскрышной) глины Первомайского карьера комбината для производства окатышей, улучшить качество сырых и обожженных окатышей. Установлено положительное влияние реагента-активатора на свойства технической воды, используемой при окомковании шихты: снижается жесткость, окисляемость воды; повышается рН воды;

Прирост железа составил 0,45 %; Снизился удельный расход известняка на 2,4 кг/т; Снизился удельный расход природного газа на термообработку сырых окатышей на 1.2 м³/т и на сушку глины на 0,63 м³/т. Производительность чашевых окомкователей увеличилась на 20-30 %. Снизился расход электроэнергии на 2,874 кВт·час/т;

повысилась комкуемость шихты при низком удельном расходе глины и возможность окомкования при относительно высокой или низкой влажности концентрата;

Реагент- активатор, изменяет ионный состав и физико-химические свойства технической воды, что дополнительно сказывается на комкующей способности железорудного концентрата, активированной нерудную составляющую концентрата, активированной бентонитовое связующее и используемый в некоторых случаях торф, а также сам обладает связующими свойствами. За счёт повышенной скорости миграции воды при окомковании обуславливает возрастание процесса зародышеобразования, при значительном уменьшении расходов связующего.

Продукты высокотемпературного разложения состоят из диоксида углерода и водяного пара. Водоумягчающий реагент-активатор не уступает по эффективности действия аналогичным импортным связующим, таким как Перидур (Акзо Нобель, Швеция) и применяется примерно в одинаковых количествах.

Для уточнения технико-экономических показателей, необходимо продолжить работу по совершенствованию и выбору новых солеустойчивых полимерных комбинаций связующих, а также выполнить оптимизацию технологического процесса в новых условиях.

Список литературы

1. Бережной Н.Н.; Губин Г.В., Дрожилов Л.А. Окомкование тонкоизмельченных концентратов железных руд – М.: Недра, 1971. - 176 с.
2. Губина В.Г. Применение карбоксилметилцеллюлозы как связующей добавки при производстве окатышей – В сб. ст. КТУ. - Кривой Рог. - СП «Орбита».
3. Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов – М.: Металлургия, 1966. - 150 с.
4. Исследования электрокинетических свойств шихтовых материалов для производства железорудных окатышей / Ф.М. Журавлев, А.М. Чернышов, Г.В. Губин, А.В. Петров. – Известия АН СССР «Металлы», 1971. - №1. - С. 5-10
5. Губин Г.В. Определение качества бентонитовых глин – Черметинформация; Серия 3; Инф. №10, М.:1968, С. 13-16.
6. Горбачев В.А., Евстюгин С.Н., Мальцева В.Е. и др. - Сталь, 2002. - №4. - С. 15-16.
7. Уляшева Н.М. Технология полимерных буровых растворов Текст: учеб. пособие для вузов / Н.М. Уляшева. – Ухта: Ухтанефтегазгеология, 1992. – 92 с.
8. Журавлев Ф. М., Мерлин А. В., Федоров О. Г. и др. // Металлург. 1987. №4. С. 16-18.
9. Савельев С. Г., Чижикова В. М. Связующие добавки в процессе окускования железорудного сырья (Сер. Подготовка сырьевых материалов): Обзор, информ. / Ин-т "Чермет-информация". - М.: 1986. Вып. 1.
10. Соболев. В И. Геохимия и генезис подземных рассолов Криворожского железорудного бассейна. Дисс. канд. геолого-минералог. наук.1984.
11. Изучение возможности производства железорудных окатышей с применением комбинированных органико-неорганических связующих. Тарнавский М. А., Журавлев Ф. М., Губин Г. В. и др. // Деп. в ГНТБ Украины 24.11.94, №2195-Ук94.12 с.
12. Производство офлюсованных окатышей с использованием различных связующих добавок / О.Г.Федоров, С.Г.Савельев, В.Н.Соломаха и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность, 1985, № 3, с.60-62.

Рукопись поступила в редакцию 01.04.15