

Ф. М. Журавлев, В. П. Лялюк, Н. И. Ступник,
В. С. Моркун, Е. В. Чупринов, Д. А. Кассим

**ПОДГОТОВКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ
ДЛЯ ДОМЕННОЙ И БЕЗДОМЕННОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ ЖЕЛЕЗА**

**Учебник
В двух томах**

ТОМ 2

**ТЕОРИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРАКТИКА ТЕРМОУПРОЧНЕНИЯ
ОКОМКОВАННЫХ ШИХТ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКУСКОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Москва Вологда
«Инфра-Инженерия»
2021

УДК 669.162.26

ББК 34.323

П44

Р е ц е н з е н т ы :

заведующий кафедрой металлургии чугуна Национальной металлургической академии Украины доктор технических наук, профессор *А. К. Тараканов*;
заведующий кафедрой металлургии черных металлов им. профессора В. И. Логинова Днепропетровского государственного технического университета доктор технических наук, профессор *Е. Н. Сигарев*

П44 **Подготовка металлургического сырья для доменной и бездоменной металлургии железа** : учебник. В двух томах. Том 2. Теория, технология и практика термоупрочнения окомкованных шихт и металлургические характеристики окускованных материалов / [Ф. М. Журавлев и др.] – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 380 с. : ил., табл.
ISBN 978-5-9729-0704-5 (общ.)
ISBN 978-5-9729-0707-6 (Т.2)

Изложены теоретические основы, показано современное состояние и перспективы производства окускованного железорудного материала для доменного и бездоменного получения железа. Описаны методы определения металлургических характеристик железорудных материалов, требования к ним для дальнейшей плавки, положительные и отрицательные свойства для эффективного использования в металлургии. Освещены технологии производства агломерата и окатышей с металлургическими характеристиками, а также новых видов окускованных материалов для доменной плавки. Рассмотрены безобжиговые технологии производства окатышей, их металлургические характеристики.

Для студентов и аспирантов металлургических специальностей. Учебник может быть полезен научным и инженерно-техническим работникам научно-исследовательских институтов и предприятий металлургической промышленности.

УДК 669.162.26

ББК 34.323

ISBN 978-5-9729-0704-5 (общ.) © Издательство «Инфра-Инженерия», 2021

ISBN 978-5-9729-0707-6 (Т.2) © Оформление. Издательство «Инфра-Инженерия», 2021

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время самым актуальным и наиболее эффективным направлением развития доменного производства, является улучшение качества железорудного сырья. В настоящее время во всех промышленных странах быстрее всего окупаются капитальные вложения в подготовку сырья, которые в то же время значительно превышают затраты на другие направления развития доменного производства.

В первом томе учебника обобщен обширный материал по подготовке компонентов и шихт для производства синтезированных неофлюсованных и офлюсованных окускованных железорудных материалов для доменной и бездоменной металлургии железа.

Во втором томе на основе рассмотрения теории спекания и минералообразования в процессе термообработки окомкованных шихт обосновано положительное влияние введения в шихту флюсов в виде известняка и доломитизированного известняка на формирование начальной структуры материала; образование оптимального количества расплава с требуемыми физико-химическими характеристиками в период термоупрочнения материала и окончательными металлургическими характеристиками готового окускованного продукта.

Применение соответствующих технологических приемов и основного технологического оборудования, используемых на разных стадиях термоупрочнения окомкованных шихтовых материалов (агломерационной шихты и сырых окатышей), конструктивные особенности современных агломерационных машин и агрегатов для спекания аглошихты и термообработки окатышей с экономичными тепловыми схемами газопотоков, обеспечивают получение качественной готовой продукции при максимальной удельной производительности и минимальных расходах энергоресурсов.

Преимущество по удельной производительности, удельным расходам энергоресурсов и качеству готовой продукции имеют обжиговая конвейерная машина ОКМ-592 третьего поколения с двумя (один центральный и два боковых) переточными коллекторами рекуперированного теплоносителя и спроектированная ОКМ-780 четвертого поколения с двухслойной укладкой сырых окатышей, зонами сушки сырых окатышей только прососом и двумя (один центральный и два боковых) переточными коллекторами рекуперированного теплоносителя.

Рассмотрены основные закономерности газодинамики при движении газа в газоходах и в слое обжигаемых окатышей, а также тепло- и массообмен между газом и окатышами в агрегатах для их термоупрочнения. Приведены материальный и тепловой балансы процесса термоупрочнения окатышей.

В связи с распространением, по разным причинам, использования в доменной плавке неофлюсованных окатышей, необходимо учитывать влияние минерального состава нерудной части концентрата на металлургические характеристики на разных стадиях переработки окатышей: перегрузки, хранение, транспортирование и восстановление в печи.

В случае использования в доменной плавке офлюсованных окатышей, решающее влияние на их производство и свойства при восстановлении оказывают глубина обогащения концентрата, величина основности и вид применяемого флюса.

Разработаны новые технологии производства железорудных окускованных материалов для доменной плавки, каждый из которых имеет комплекс положительных металлургических характеристик агломерата и окатышей, а также дополнительные (повышенное содержание железа или остаточный углерод) полезные для доменной плавки свойства.

Разработана новая технология получения железорудного окускованного моносырья для доменной плавки, со всеми положительными металлургическими характеристиками агломератов и окатышей, повышенным содержанием железа и остаточным углеродом.

Разработанные и испытанные Воронежским университетом и Уралмеханобром технологии получения безобжиговых окатышей открывают возможность, в случае их успешного использования в доменной плавке, получать офлюсованный окускованный материал без использования в агрегатах высоколегированных термостойких сталей.

Возможность использования в одностадийных и двухстадийных процессах восстановления в агрегатах бездоменной металлургии недефицитных и относительно дешевых видов железорудного сырья и топлив, позволяет им конкурировать с доменными печами.

Большой вклад в создание и развитие отечественных научных исследований и разработок в технологии получения офлюсованных железорудных агломератов и окатышей, создания и совершенствования основного технологического оборудования, а также промышленного освоения производства окускованного сырья для доменной плавки внесли ученые научно-исследовательских и учебных институтов: Механобр, Механобрчермет и его Белгородский филиал, Уралмеханобр, ВНИИМТ, ИЧМ НАНУ, НМетАУ, МИСИС, ИМет им. А.А. Байкова АН СССР, Уральский политехнический институт; создатели основного технологического оборудования в УЗТМ и работники цехов по производству агломератов и окатышей металлургических и горно-обогатительных комбинатов. Основной вклад в разработку, совершенствование и наладку работы теплотехнических схем отечественных обжиговых конвейерных машин и агломашин всех поколений внесли ведущие Уральские теплотехники.

Приведенные в двух томах технологические и конструктивные разработки, выполненные авторами книги, посвящены рассмотрению и решению важных проблем в производстве окускованного железорудного материала для доменной плавки.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ АГЛОШИХТЫ И ТЕРМОУПРОЧНЕНИЯ ОКАТЫШЕЙ

Окомкованная аглошихта или сырые окатыши не могут использоваться в доменной плавке, так как при транспортировке полностью разрушатся до крупности исходных компонентов.

Поэтому, каждый из них должен пройти термическое упрочнение по соответствующему способу ввода тепла, режиму нагрева материала, максимально достигаемой температуре, времени обработки при этой температуре и требованиям к физическому состоянию и химическому составу получаемого готового продукта.

Процессы спекания аглошихты и термоупрочнения сырых окатышей относятся к термическим высокотемпературным технологиям, позволяющим при достаточно высоких скоростях проходить физическим, химическим, минералогическим и структурным превращениям, способствующим достижению готовым окускованным продуктом (агломератом и обожженными окатышами) требуемых для доменной плавки металлургических характеристик.

Обеспечение показателей, соответствующих требованиям доменной плавки к металлургическим характеристикам готового окускованного продукта (в частности обожженным окатышам) определяют его химический состав и полнота прошедших в процессе термоупрочнения физических (сушка), химических, фазовых и структурных преобразований.

Таким образом, фазовый состав и микроструктура определяют металлургические характеристики обожженных окатышей. Получение агломерата и окатышей с требуемыми металлургическими характеристиками невозможно без понимания процессов их формирования.

Проблема управления формированием качества конечного продукта может быть решена только путем оптимизации фазового состава и микроструктуры агломерата и окатышей.

1.1. Температурно-временные параметры спекания аглошихты и термоупрочнения сырых окатышей

Процесс спекания аглошихты и термоупрочнения сырых окатышей протекает при разных температурно-временных параметрах в четыре этапа: сушка, нагрев до максимальной температуры, выдержка при максимальной температуре и охлаждение.

В каждом этапе в аглошихте и окатышах протекают определенные физические, химические, фазовые и структурные превращения, способствующие приобретению ими микроструктуры, гарантирующей им получение металлургических характеристик необходимых для доменной плавки. Причем, не смотря на принципиально разное формирование и конечные структуры, требования доменной плавки к металлургическим характеристикам железорудных окускованных материалов (при транспортировке и плавке) одинаково высоки.

1.1.1. Температурно-временные параметры спекания аглошихты

Принятые в современной промышленной практике температурно-временные параметры спекания аглошихты (рассмотренные В.И. Коротичем с соавторами), методом просасывания через неё теплоносителя содержащего кислород, предусматривают получение основного необходимого количества теплоты для процесса спекания за счет сгорания внутри шихты определенного количества мелкого (0-3 мм) твердого топлива, закатанного в гранулы или находящегося между ними.

Первоначальным источником теплоты для развития высокотемпературных процессов в слое аглошихты является зажигание и горение под зажигательным горном твердого топлива в верхнем поверхностном слое аглошихты. За счет выгорания твердого топлива, в этом участке шихты образуется узкая (15-40 мм) зона максимальных температур, перемещающаяся в направлении движения газового потока по высоте слоя шихты сверху вниз. В этой зоне происходит размягчение и плавление аглошихты, а также жидкофазное (в расплаве) взаимодействие составляющих её минералов.

Засасываемый за счет разрежения в слое воздух, проходя через образовавшийся высокотемпературный слой агломерата, нагревается до высоких температур, передает теплоту в нижележащие слои, инициируя последовательную подготовку влажной аглошихты к прохождению процессов сушки, нагрева с твердофазным взаимодействием минералов, зажиганием и горением твердого топлива (рис. 1).

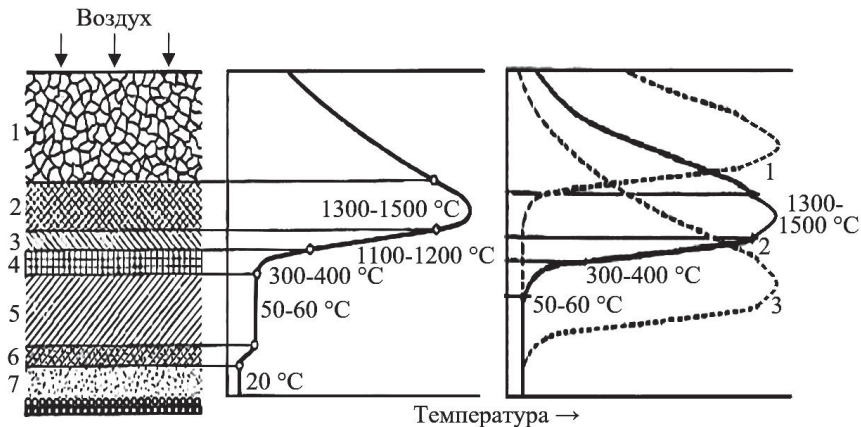


Рис. 1. Принципиальная схема расположения зон агломерируемого слоя в поперечном сечении конвейерной агломашинной зоны:

- 1 – готовый охлаждающийся агломерат;
- 2 – плавление и формирование структуры агломерата;
- 3 – интенсивный нагрев;
- 4 – сушка;
- 5 – переувлажнение;
- 6 – конденсация влаги;
- 7 – исходная шихта

За счет высокой удельной поверхности компонентов аглошихты с момента начала горения твердого топлива в верхнем слое образуются все указанные выше зоны, так как процессы тепло- и массообмена между агломерируемым материалом и газом-теплоносителем проходят достаточно быстро и на малой высоте. В результате высота каждой из зон (15-40 мм) существенно меньше общей высоты (300-400 мм) слоя. Причем характерной особенностью агломерационного процесса методом просасывания является быстрое повышение температуры и малое время (около 1,5-2,0 мин) пребывания каждого элементарного объема шихты при высоких температурах. За это время должны осуществиться основные физико-химические и минералогические превращения, обеспечивающие получение агломерата с необходимыми характеристиками качества.

В течение спекания, образовавшиеся в начале процесса зоны, опускаются вниз почти без изменения размеров (рис. 2), за исключением зон переувлажнения, конденсации влаги и исходной шихты, заканчивающихся существенно ранее (особенно зон конденсации и исходной шихты).

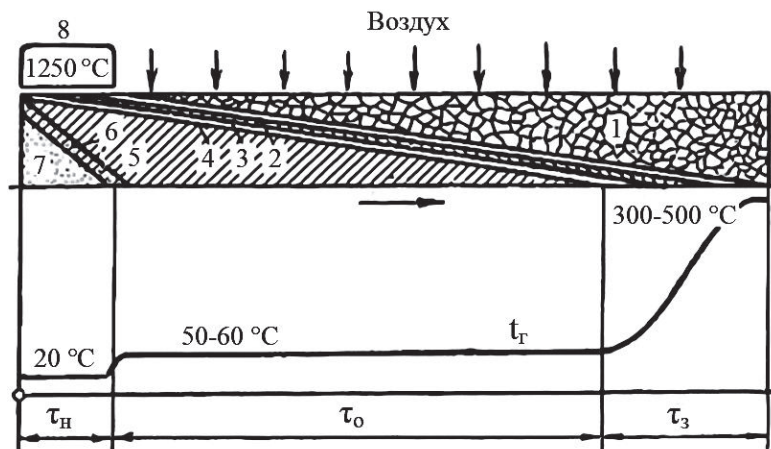


Рис. 2. Принципиальная схема расположения зон агломерируемого слоя в продольном сечении конвейерной машины: t_r – температура отсасываемого газа; τ_n , τ_o , τ_z – время, соответственно, начального, основного и заключительного периодов; 1-7 – см. рис. 1; 8 – зажигательный горн

Общее время агломерации можно распределить на три периода: начальный – в котором формируются основные зоны спекаемого слоя; основной – в котором тепловой и газодинамический режимы стабилизировались; заключительный – в котором последовательно “выклиниваются” все зоны спекаемого слоя и остается только охлаждающийся агломерационный спек.

Процесс считается законченным, когда зона формирования агломерата дойдет до донной постели или колосников (в случае работы без постели) спекательной тележки. При существующей средней вертикальной скорости спекания около 20 мм/мин слой аглошихты толщиной 300-400 мм превращается в агломерат через 1-20 мин.

Таким образом, процесс спекания хорошо смешанной и окомкованной аглошихты в агломерат характеризуется следующими особенностями:

- относительно высокой газопроницаемостью слоя, позволяющей достигать высоких скоростей движения газового потока (до 0,5-0,6 м/с), при относительно небольших перепадах давлений (10-15 кПа) над и под слоем;

- интенсивным тепло- и массообменом в слое шихты благодаря ее высокой удельной поверхности, что объясняет относительно небольшую (15-40 мм) высоту высокотемпературных технологических зон с интенсивной скоростью (за 1,5-2,0 мин) протекания физико-химических и минералогических процессов;

- неоднородностью температурного поля в объеме спекаемого материала, из-за точечного распределения в объеме шихты частиц твердого топлива, образующих очаги горения и интенсивного выделения теплоты с локальным расплавлением окружающей шихты;

- окислительно-восстановительной газовой средой, образующейся за счет неполного сгорания углерода твердого топлива, способствующей частичному восстановлению оксидов железа шихты;

- высокой степенью использования теплоты от сгорания в шихте твердого топлива.

1.1.2. Температурно-временные параметры термоупрочнения сырых окатышей

Принятые в современной промышленной практике температурно-временные параметры термоупрочнения сырых окатышей, в отличие от спекания аглошихты, заключаются в обработке слоя сырых окатышей только кислородсодержащим теплоносителем с заданной температурой, через неподвижный или подвижный просасываемый, продуваемый или пересыпающийся слой окатышей. При этом все тепло, необходимое для термоупрочнения окатышей, вносится газообразным теплоносителем, получаемым от сжигания топлива вне слоя окатышей или при рекуперации отработанного теплоносителя в процессе термоупрочнения и охлаждения окатышей.

Последовательность операций термоупрочнения сырых окатышей аналогична операциям проходящим при спекании аглошихты: сушка, переувлажнение, окончание сушки, нагрев (формирование промежуточной структуры), обжиг при максимальной температуре (образование определенного контролируемого количества расплава), охлаждение (формирование конечной структуры).

Основное различие при спекании аглошихты в агломерат и термоупрочнении сырых окатышей заключается в разграничении распространения фронта температур в слое и вводе теплоты в слой.

Горение твердого топлива в слое аглошихты и достижение максимальной температуры осуществляется в узком (15-40 мм) по высоте участке и продвигается сверху вниз с определенной скоростью, зависящей от скорости просасывания воздуха и скорости выгорания твердого топлива. Соответственно, все зоны процесса спекания (см. рис. 1, 2) перемещаются от верхнего слоя к нижнему, выклиниваясь по мере окончания каждого из этапов до окончания всего процесса спекания.

При термоупрочнении же сырых окатышей, теплоноситель с температурой необходимой для каждого этапа подается в отведенную для этой цели зону (сушки, нагрева и обжига), длина которой ограничена временем необходимым для прогрева почти всей, с небольшим сдвигом температуры нижнего слоя в следующую зону, высоты слоя окатышей до заданной для окончания этапа температуры (рис. 3). После этого начинается следующий этап термоупрочнения окатышей.

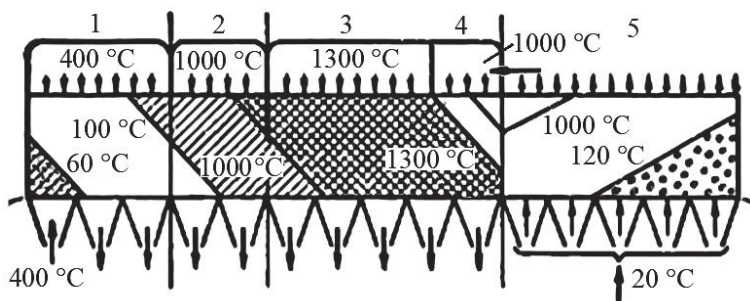


Рис. 3. Принципиальная схема расположения зон термоупрочнения слоя окатышей на обжиговой конвейерной машине (ОКМ):
1-5 – зоны, соответственно, сушки, нагрева, обжига, рекуперации, охлаждения

В течение основного периода агломерации (см. рис. 2) в слое существуют все зоны, которые постепенно перемещаются от верхнего слоя к колосниковой решетке. При термоупрочнении же окатышей в отдельные периоды времени весь слой представлен какой-то одной из определяющих зону режимов: сушки, нагрева, обжига или охлаждения (см. рис. 3). Это предопределяет возможность и необходимость разделения всего периода термоупрочнения на отдельные зоны в агрегате для термоупрочнения с оптимальными для каждой зоны: временем пребывания в них окатышей, температурными и газодинамическими параметрами. К окончанию процесса термоупрочнения (начало охлаждения) весь слой окатышей имеет среднюю температуру, аналогичную заданной максимальной температуре обжига в диапазоне от 1250 до 1350 °C (рис. 4).

Исходя из этого, рационально, но не обязательно, осуществлять охлаждение обожженных окатышей в том же агрегате, что и их термоупрочнение. В от-

личие от термоупрочнения окатышей, при спекании аглошихты максимальную температуру (1350-1450 °С) имеет только самый нижний слой агломерата толщиной 15-40 мм, а вышележащие – в разной степени охлажденный просасываемым воздухом агломерат от максимальной температуры до 20 °С, при средней температуре слоя 550-700 °С. В этом случае при охлаждении агломерата в том же агрегате прососом воздуха сверху вниз будут перегреваться колосники и спекательные тележки.

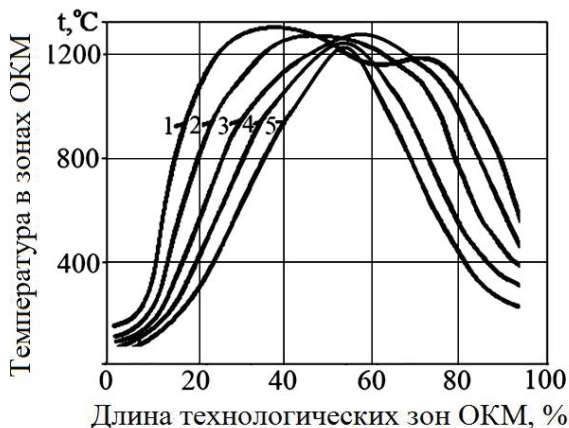


Рис. 4. Среднее распределение температур в обжигаемом слое окатышей на обжиговых конвейерных машинах:
 (средняя площадь зон ОКМ: сушка – 20,0 %, нагрев – 13,5 %, обжиг+рекуперация – 25,5 %, охлаждение – 40,0 %)
 1 – над слоем окатышей; 2, 3, 4 – соответственно, верх, середина, низ слоя; 5 – на границе слой-постель

При охлаждении же продувом воздуха снизу вверх будет первоначально повторно нагреваться верхняя (над зоной спекания) часть слоя, которую необходимо будет повторно охлаждать. Это удлинит время охлаждения и снизит температуру нагретого воздуха. Поэтому, агломерат рациональней охлаждать в отдельном агрегате-охладителе.

1.2. Физико-химические реакции в процессах спекания аглошихты и термоупрочнения сырых окатышей

Как отмечалось выше (см. разд. 1.1) смешанные и окомкованные влажные аглошихта и сырые окатыши подвергаются, соответствующей каждому материалу, высокотемпературной обработке, включающей их: высушивание, нагрев с определенной скоростью до максимальной температуры (характерной для каждого вида и состава окускованного материала), выдержке определенное время

при этой температуре и охлаждению с определенной скоростью от максимальной температуры до 100-150 °С. В каждом из этих этапов термообработки, за исключением сушки, в материалах последовательно проходят сложные, разнообразные физические и химико-минералогические превращения, способствующие формированию оптимальной структуры, обеспечивающей требуемые металлургические характеристики окускованного материала.

В зависимости от температурных интервалов, в которых проходят эти процессы, они условно разделяются на следующие стадии:

- физические и химико-минералогические процессы в твердой фазе (твердофазные процессы в интервале температур 400-1100 °С);
- процессы, проходящие с участием расплавов исходных и вновь образованных минералов – эвтектических соединений (жидкофазные процессы в интервале температур 1150-1400 °С);
- процессы минерало- и структурообразования, проходящие при охлаждении подвергшихся термообработке материалов.

Кроме технологических различий режимов спекания влажной аглошихты и термоупрочнения сырых окатышей, существенное влияние на закономерности формирования структуры готового окускованного продукта оказывают различие в крупности и однородности исходных компонентов в агломерационной шихте (см. табл. 58, том 1) и в сырых окатышах (см. табл. 72, 85, 91, том 1).

Структура, крупность, химический и минеральный составы окускованных железорудных материалов (агломерата и обожженных окатышей) определяют их металлургические характеристики и эффективность использования для выплавки металла. В формировании конечной структуры, технологии и металлургических характеристик готового окускованного продукта (агломерата и окатышей) в процессе спекания влажной аглошихты и термоупрочнения сырых окатышей есть много общих этапов и закономерностей, но имеются и существенные различия. Как отмечалось выше, формирование структуры и минерального состава готовых агломерата и обожженных окатышей осуществляется в результате последовательного выполнения соответствующих этапов, регламентирующих температурные, газовые, физико-химические, минералографические и структурные превращения в соответствующих шихтах при спекании аглошихты и термоупрочнении сырых окатышей (см. следующие схемы спекания агломерата и термоупрочнения окатышей):

Спекание агломерата. Переувлажнение шихты → сушка шихты → быстрый нагрев шихты (окислительно-восстановительные реакции оксидов железа, диссоциация карбонатов и гидратов, процессы минералообразования в твердой фазе, образование эвтектических соединений) → высокотемпературная обработка (плавление эвтектических соединений и части шихты, растворение в расплаве части шихты) → охлаждение готового продукта (кристаллизация минералов и соединений из расплава, стеклование расплава) → формирование структуры агломерата.

Термоупрочнение окатышей. Сушка сырых окатышей → нагрев со скоростью 80-120 °С/мин (окисление магнетита, диссоциация карбонатов и гидратов,

процессы минералообразования в твердой фазе, образование эвтектических соединений, диссоциация минералов нерудной части концентрата) → высокотемпературный обжиг (плавление низкотемпературных минералов нерудной части концентрата, плавление эвтектических соединений, растворение части шихты) → охлаждение готового продукта (кристаллизация минералов и соединений из расплава, стеклование расплава, окисление оксидов железа) → формирование структуры обожженного окатыша.

1.2.1. Основные закономерности поведения влаги при сушке аглошихты и сырых окатышей

Вода способна испаряться при любых температурах и давлениях окружающей среды. Однако, по мере увеличения пара в газовой фазе над поверхностью жидкости этот процесс замедляется, а затем может вообще прекратиться. Количество пара, находящегося в равновесии с жидкостью определяется его давлением и температурой, характеризующими величину равновесного состояния пара над жидкостью. Чем выше температура, тем при большем давлении наступает равновесное состояние пара над жидкостью (табл. 1).

Таблица 1. Влияние температуры и давления воздуха на равновесное насыщенное состояние системы “вода – пар”

Равновесное насыщенное состояние, кг пара/кг сух. воздуха			
Давление воздуха, кПа	101,3	202,6	505,6
Температура воздуха, °С: 0	0,00379	0,00187	0,00075
20	0,01468	0,00722	0,00286
40	0,04883	0,02351	0,00921
60	0,15220	0,06780	0,02544
80	0,54518	0,18952	0,06407
100	–	0,62200	0,15550
120	–	0,31,97938	0,40163
140	–	–	1,56246

При сушке слоя аглошихты или сырых окатышей методами просасывания или продува теплоносителя сквозь слой, испарение влаги является изобарно-адиабатическим процессом, для которого характерно следующее: теплота, необходимая для испарения воды, поступает с газом из высокотемпературных зон; в результате испарения воды в каждом объеме газа, просасываемого в зоне сушки, непрерывно увеличивается содержание паров воды вплоть до насыщения; благодаря большой удельной поверхности аглошихты и сырых окатышей (около 3000 м²/м³), а также хорошему контакту их с газом испарение влаги протекает весьма интенсивно (50 кг/м³·с) в условиях завершеного тепло- и массообмена на высоте, во много раз меньшей общей высоты слоя (В.И. Коротич, Ю.А. Берман).

Особенности сушки слоя влажной аглошихты заключается в том, что попадая сразу же под зажигательный горн с температурой теплоносителя до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, в результате просасывания его через слой аглошихты сразу с поверхности образуется зона небольшой (до 20 мм) толщины, в которой под горном в течении короткого времени (до 30 сек) проходят все этапы спекания (сушка, нагрев, расплавление, начало охлаждения), после чего структура спекаемого ниже расположенного слоя приобретает последовательность (см. рис. 1, 2) реального технологического процесса.

Проходя через высушиваемый слой теплоноситель охлаждается, а его влагосодержание увеличивается. Схемы изменения параметров шихты и теплоносителя при движении его через слой шихты в зоне сушки следующие (рис. 5). На входе в зону сушки шихты теплоноситель имеет температуру $t_{\text{вх}}$ и начальное влагосодержание $x_{\text{нас}}^{\text{p}}$ (т. А).

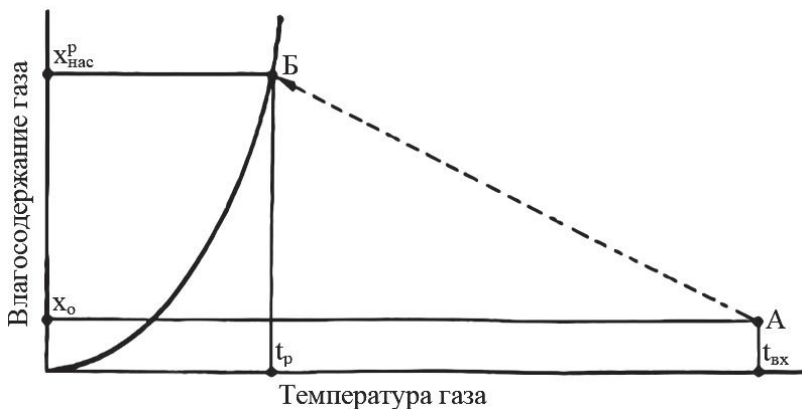


Рис. 5. Изменение температуры и влагосодержания газа при его движении через зону сушки: $t_{\text{вх}}$ – температура теплоносителя на входе в зону сушки $^{\circ}\text{C}$; x_0 – начальное влагосодержание теплоносителя (т. А); t_p – равновесная температура испарения, $^{\circ}\text{C}$; $x_{\text{нас}}^{\text{p}}$ – влагосодержание насыщенного пара воды теплоносителя при равновесной температуре испарения (точка Б).

При движении теплоносителя через влажную шихту одновременно идут два процесса: его охлаждение и насыщение водяными парами. Теплоноситель покидает зону сушки с параметрами т. Б: с температурой t_p (равновесной температурой испарения) и влагосодержанием, насыщенным парами воды при этой температуре $x_{\text{нас}}^{\text{p}}$. Благодаря хорошему контакту газа-теплоносителя с шихтой с большой удельной поверхностью испарение из нее влаги идет достаточно быстро и заканчивается в слое небольшой высоты ($10\text{--}15\text{ мм}$). Продвижение зоны сушки по длине машины проходит параллельно зонам нагрева, плавления и формирования структуры (см. рис. 2).

В процессе спекания аглошихты зона сушки имеет определенные границы: на верхней – А (рис. 6) влагосодержание шихты ($B_{ш}$) близко к 0, при начальном влагосодержании теплоносителя (x_0) чуть ниже влагосодержания воздуха, поступающего в спекаемый слой, а температура шихты ($t_{ш}$) несколько выше равновесной температуры испарения воды. На нижней границе – Б влагосодержание шихты исходное ($B_{и}$), влагосодержание теплоносителя насыщенное при (t_p), температура шихты равна равновесной температуре испарения.

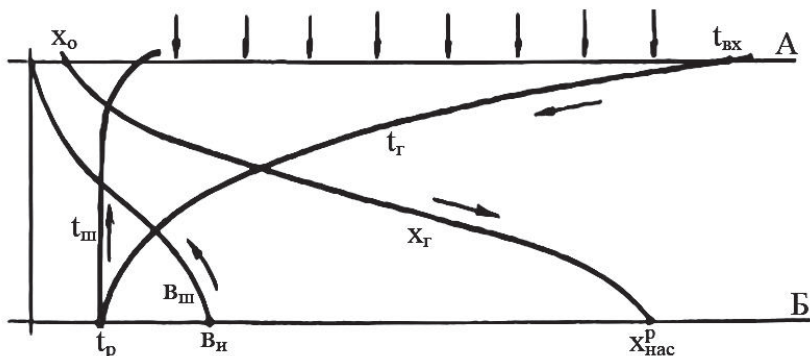


Рис. 6. Изменение параметров теплоносителя и шихты по высоте зоны сушки в слое: $t_{ш}$ – температура шихты в слое; $B_{и}$ – исходное влагосодержание шихты; $B_{ш}$ – влагосодержание шихты в слое; остальные обозначения – см. рис. 5

Наибольшее влияние на толщину зоны сушки оказывает скорость движения газа в слое и удельная поверхность шихты, выраженная через эквивалентный диаметр её комков. В течение основного времени агломерации испарение влаги из шихты завершается.

Выходящий из зоны сушки насыщенный влагой с температурой t_p теплоноситель, проходя через лежащую ниже шихту с более низкой температурой охлаждается и становится пересыщенным. Часть влаги, которая уже не может быть в парообразном состоянии, конденсируется и осажается на поверхности гранул агломерационной шихты. Влагосодержание шихты по сравнению с первоначальным увеличивается и становится избыточным, что называют переувлажнением шихты. Переувлажнение вызывает деформацию гранул шихты, снижает порозность слоя на этом участке и ухудшает его газопроницаемость.

Особенности сушки слоя сырых окатышей, по сравнению со слоем аглошихты, отличаются различием следующих параметров, характеризующих обе технологии: более равномерным и достаточно узким гранулометрическим составом окатышей; высушивании перед дальнейшим нагревом всего слоя высотой 400-500 мм, а не последовательно узкими (по 10-20 мм) слоями (см. рис. 1-4); сушка, нагрев, высокотемпературный обжиг и охлаждение 85-100 % всего слоя осуществляется в специально выделенных зонах горна.

Как отмечалось ранее (гл. 5.3.2, том 1) сырые окатыши имеют следующие средние характеристики: крупность $14,0 \pm 6,0$ мм, влажность $9,0 \pm 0,3$ %, пористость (все поры, только открытые) $31,0 \pm 3,0$ %, причем все поры на 70-80 % заполнены водой, прочность на сжатие $1,0 \pm 0,3$ кг/ок., прочность при сбрасывании $6,0 \pm 2,0$ раза и предельную температуру сушки (“шока”) 400 ± 50 °С.

От микроструктуры, состава и свойств сырых окатышей, а также режима их термоупрочнения зависят механизм и скорость упрочнения, а также свойства обожженных окатышей. Типичная структура сырых окатышей, приведена на примере высушенных окатышей (рис. 7), так как сделать аншлиф из сырых не представляется возможным из-за низкой прочности, а при мягкой сушке их микроструктура практически не изменяется.

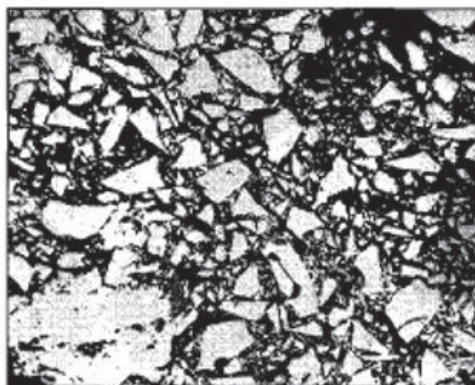


Рис. 7. Микроструктура сырого (высушенного) неофлюсованного окатыша [отраженный свет, $\times 250$
белое – магнетит, серое – кварц, черное – поры]

Все поры сырых окатышей практически открытые и заполнены на 70-80 % водой. Сырые окатыши являются многофазной системой, которая состоит из твердой (остроугольной), жидкой и газообразной составляющих. Сырые окатыши занимают промежуточное положение между типичными капиллярно-пористыми и коллоидно-капиллярно-пористыми материалами, процесс сушки которых в плотном фильтруемом слое изучался многими исследователями.

Сушка является первым этапом термоупрочнения сырых окатышей, во многом определяющая окончательную прочность обожженных окатышей. Вода с поверхности пористого материала может удаляться под действием диффузии паров или движения жидкости в капиллярах. При анализе исследований изотермической сушки влажного материала выделено три основных периода, при возрастающем прогреве материала (окатыша): первый – возрастающая скорость сушки; второй – постоянная скорость сушки; третий – убывающая скорость сушки (рис. 8).

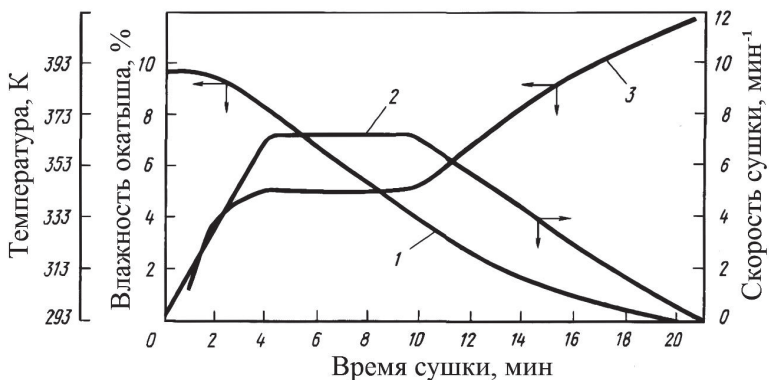


Рис. 8. Изменение средней влажности окатыша (1), скорости сушки (2) и средней температуры окатыша (3)

После окомкования поверхность сырых окатышей является влагонасыщенной и температура равна температуре окружающего пространства. При нагреве окатышей в начальный момент и до окончания процесса сушки наблюдается разница в температуре на его поверхности и в объеме, поскольку скорость распространения тепла ограничена теплопроводностью материала (рис. 9). В то же время температура поверхности не может быть выше температуры испарения воды, поэтому прогрев окатышей в первом периоде сушки происходит в два этапа.

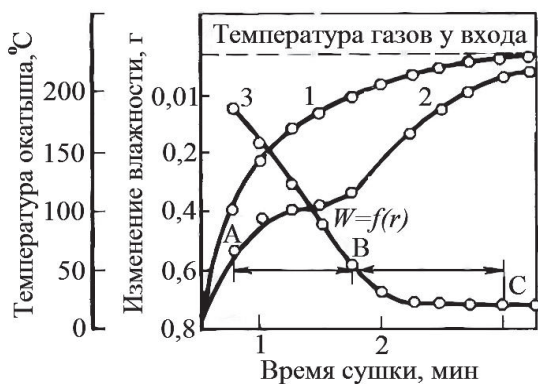


Рис. 9. Изменение температуры на поверхности (1) и в ядре (2), а также средней влажности (3) окатыша в ходе сушки (АВ – этап постоянной скорости сушки, ВС – этап уменьшающейся скорости сушки)

В первом этапе прогрева температура на поверхности окатышей увеличивается от начальной до температуры испарения воды и во втором – остается постоянной, а прогрев окатыша осуществляется за счет теплопроводности. Согласно опытным данным в первом этапе прогрева скорость сушки возрастает пропорционально продолжительности процесса.

Во втором этапе прогрева температура поверхности окатыша сохраняется неизменной, а прогрев его объема происходит за счет теплопроводности. В конце этого этапа эта зона окатыша полностью прогревается до температуры поверхности. Кроме того, создаются условия для периода постоянной скорости сушки. Во втором периоде температура окатыша равна температуре испаряющей поверхности и все подводимое к нему тепло расходуется на испарение влаги. Поэтому скорость сушки остается постоянной.

Существенной особенностью второго периода сушки окатышей является то, что в этот период при реальных условиях сушки в фильтруемом слое, когда тепло передается конвекцией от газового потока, скорость и соответственно интенсивность сушки не зависит от влагосодержания окатышей. Период постоянной скорости сушки для капиллярно-пористых тел (например, для окатышей) продолжается до тех пор, пока поверхность испарения не начнет углубляться внутрь окатыша. Продолжительность и интенсивность сушки окатышей в период постоянной скорости сушки зависит от температуры окатыша (рис. 10).

С ростом его температуры интенсивность сушки возрастает и, соответственно, продолжительность периода сокращается. При высокой интенсивности сушки продолжительность этого периода может быть очень малой и трудноопределимой. Возникновение избыточного давления внутри окатыша в этой зоне может быть обусловлено как гидравлическим сопротивлением высушенного слоя в окатыше, так и увеличением интенсивности сушки.

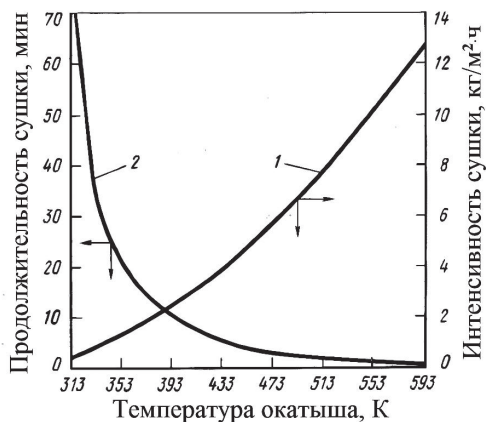


Рис. 10. Зависимость интенсивности (1) и продолжительности (2) сушки во втором периоде от температуры окатыша

Третий период сушки характеризуется убыванием скорости сушки при одновременном возрастании толщины и температуры высушенного внешнего шарового слоя окатыша. В этот период окатыш состоит из двух зон: влажного ядра и высушенного внешнего шарового слоя. В процессе продолжения сушки граница раздела этих зон непрерывно перемещается вглубь окатыша (рис. 11).

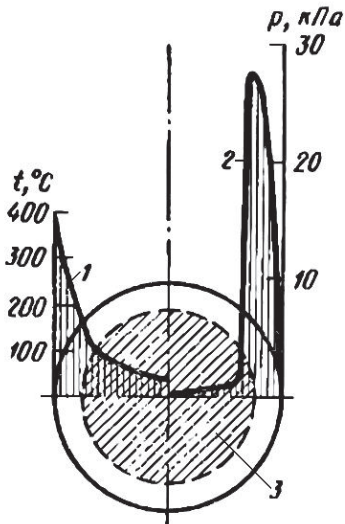


Рис. 11. Схема распределения по радиусу окатыша температуры (1) и давления водяных паров (2) во время движения фронта сушки (3) к центру окатыша

Исследования показали, что при “жестких” (ускоренных) режимах сушки окатышей в третьем периоде, когда давление водяных паров у поверхности испарения выше барометрического в шаровом высушенном слое окатыша, возникают нормальные и тангенциальные напряжения (рис. 12).

Нормальные напряжения действуют вдоль радиуса окатыша, а тангенциальные – перпендикулярно радиусу, в окружном направлении. Очевидно, что если возникающие напряжения превысят предельные, то произойдет разрушение окатышей при сушке. При этом за счет тангенциальных напряжений происходит образование трещин в самых различных направлениях в объеме окатышей. Причем, исследования показали, что образовавшиеся при сушке трещины внутри окатышей не залечиваются при дальнейшей высокотемпературной обработке, за счет спекания и образующегося расплава, снижая прочностные характеристики обожженных окатышей. Если же нормальные напряжения превысят допустимые значения, то это приведет к взрывоподобному разрушению высушенной шаровой оболочки в окатыше, т.е. так называемому “шоку”.

В теории сопротивления материалов установлено, что предельные тангенциальные напряжения обычно значительно меньше, чем предельные нормальные

ные. Поэтому в большинстве случаев достаточно определить критическую скорость сушки только из условия, при которых возникающие при сушке тангенциальные напряжения не превышали бы допустимых.

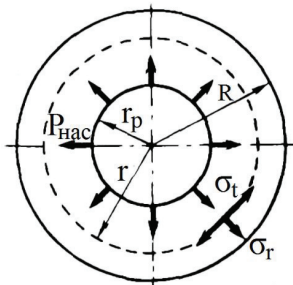


Рис. 12. Схема напряжений, возникающих в окатыше при внутреннем испарении в период убывающей скорости сушки

В этом случае при сушке окатышей не должно появляться трещин. Исследования показали, что при чрезмерно высокой скорости сушки наблюдаются два вида разрушений окатышей: трещинообразование и взрывообразное разрушение с образованием мелочи, которое называют “шоком”.

Главной причиной трещинообразования является более быстрая усадка поверхностных слоев окатыша. “Шоковое” разрушение происходит, когда водяные пары образуются настолько интенсивно, что не успевают выйти из окатыша наружу через систему пор высушенной оболочки и при превышении давления паров воды определенной величины окатыш разрушается.

Эксперименты позволили установить, что давление водяных паров внутри окатыша может достигать 20-30 кПа. Ввод в состав окатыша бентонитовой глины, удерживающей воду в межплоскостных пространствах, затрудняющей ее быстрое испарение и позволяет повысить прочность высушенного шарового слоя, сохранить целостность окатышей и повысить температуру их “шока”.

Основной показатель термостойкости капиллярно-пористых тел – коэффициент трещинообразования (K_T) выражается уравнением:

$$K_T = \frac{2}{3} \left[\frac{1}{2} K_i + \frac{t_n - t_c}{T_e} P_n \right], \quad (1.1)$$

где: t_n – температура поверхности окатыша, °С; t_c – температура центра окатыша, °С; T_e – температура газовой среды, К; K_i – критерий Кирпичева, характеризующий состояние полей влагосодержания в высушиваемом капиллярно-пористом теле:

$$K_i = 2 \frac{(W_n - W_n)}{W_0}, \quad (1.2)$$

где: $W_{ц}$ – содержание влаги в центре окатыша, %; $W_{п}$ – содержание влаги на поверхности окатыша, %; W_0 – начальное содержание влаги в окатыше, %; P_n – критерий Постнова, характеризующий относительную неравномерность влажности внутри материала:

$$P_n = \frac{\delta \cdot \Delta t}{\Delta W}, \quad (1.3)$$

где: δ – термоградиентный коэффициент, $1/2_{рад}$; Δt – градиент температуры, °С; ΔW – градиент содержания влаги, %.

Кинетика сушки окатышей описывается следующим уравнением, в котором учитывается характер связи влаги с высушиваемым материалом:

$$g_{\tau} = \rho_0 \cdot R_v \cdot r \left(\frac{dW}{dt} \right) \left(1 + \frac{c}{r} \cdot \frac{df}{dW} \right), \quad (1.4)$$

где: g_{τ} – интенсивность теплообмена; R_v – отношение объема тела к его поверхности; r – удельная теплота испарения; ρ_0 – плотность абсолютно сухого тела; $\frac{df}{dW} = v$ – температурный коэффициент сушки; $\frac{c}{r} \cdot v = R_b$ – критерий Ребиндера.

Разработаны физическая и математическая модели процесса сушки окатышей в плотном фильтруемом слое.

Переувлажнение окатышей при их сушке в слое вызвано конденсацией влаги на их поверхности из паровой смеси, образовавшейся при сушке выше или ниже лежащих слоев окатышей и диффузией её по порам внутрь сырого окатыша. Это явление имеет место тогда, когда парциальное давление пара в газовой среде больше, чем на поверхности окатыша. Условие будет выполняться в случае, если температура на поверхности окатыша меньше температуры насыщения (точки росы) парогазовой смеси.

При соприкосновении поверхности окатыша с паром она покрывается адсорбированным мономолекулярным слоем пара, который уплотняется в тонкую жидкую пленку и частично впитывается в поры окатыша. При конденсации пара происходит выделение тепла фазового перехода, поэтому процесс конденсации связан с теплообменом.

После окомкования шихты влажный окатыш представляет собой влагонасыщенную до определенной степени трехфазную (твердая, жидкая и газообразная) систему, прочность которой обусловлена отрицательным капиллярным давлением в наружных капиллярах. При конденсации пара радиус менисков капилляров увеличивается за счет чего снижается отрицательное капиллярное давление, а прочность окатыша уменьшается вплоть до разрушения (рис. 13).

Конденсация влаги будет происходить до тех пор, пока поверхность окатыша не прогреется до температуры, равной температуре насыщения. Переувлажнение окатышей при сушке в слое и, соответственно, нарушение их структуры (трещинообразование) и структуры слоя (сминание, усадка слоя), влекущие за собой снижение прочностных характеристик обожженных окатышей, а также производительности обжигового агрегата.

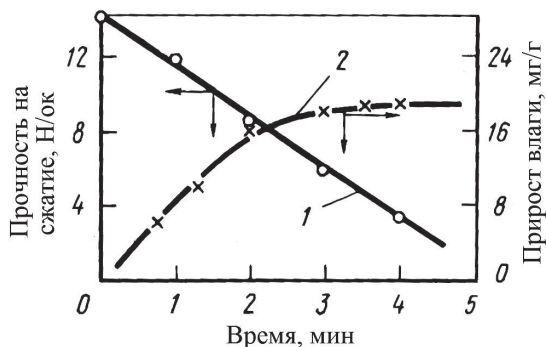


Рис. 13. Кинетика увлажнения и разупрочнения окатышей при конденсации влаги: 1 – изменение прочности; 2 – приращение массы

Разработанные методы расчета процесса переувлажнения окатышей при сушке слоя позволили разработать конструктивные и режимные параметры зоны сушки в агрегатах для термоупрочнения окатышей путем первоначального продува через слой сырых окатышей теплоносителя снизу слоя, нагрева и подсушки выше точки “росы” нижней части слоя, а затем реверса теплоносителя и высушивания верхней части слоя просасыванием теплоносителя сверху. В этом случае исключается конденсация паров воды на нагретую до температуры выше точки “росы” поверхность окатышей нижней части слоя. Поэтому в нем не происходит переувлажнения окатышей, нарушения их структуры и слоя в целом.

Разработан и вариант поочередной (сначала нижней, а затем верхней части слоя) двухслойной сушки слоя сырых окатышей только прососом теплоносителя в этих зонах (описанный далее), исключающий переувлажнение окатышей в процессе их сушки.

После сушки высушенные аглошихта и окатыши, как отмечалось выше, подвергаются следующим этапам термообработки: нагреву до необходимой максимальной температуры, определенной выдержке при этой температуре и охлаждению до температуры окружающей среды. В каждом из указанных этапов термообработки, проходят физические, химические, минералогические и структурные превращения, в результате которых формируются готовые окускованные материалы (агломераты и обожженные окатыши), обладающие необходимыми характеристиками для последующей выплавки из них металла.

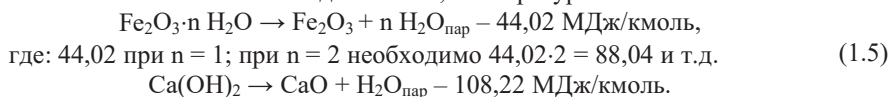
1.2.2. Химические реакции проходящие в твердой фазе при нагреве аглошихты и окатышей

Как было отмечено выше (гл. 1.1), после полного удаления из влажных аглошихты и окатышей гигроскопической и адсорбционной воды, они подвергаются нагреву до максимальных температур по температурно-газовому режиму,

определенному каждой технологией. При нагреве шихт выше 100 °С происходят сложные физико-химические взаимодействия между составляющими минералами этих шихт, а также с газовой фазой участвующей в процессе. Причем различие в составах шихт, газовых атмосферах и режимах термоупрочнения оказывают существенное влияние на структуру и свойства готового окускованного материала.

Диссоциация гидратных соединений. Гидратные соединения содержатся в некоторых железосодержащих (бурые железняки), связующих и других добавок в компонентах шихты, в основном в производстве агломерата. В таких гидратных соединениях как $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ вода входит в кристаллическую решетку некоторых минералов в виде молекул H_2O или групп OH^- .

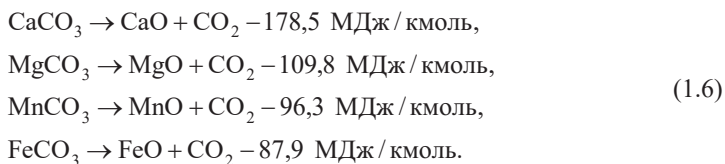
Гидратная вода значительно прочнее связана с материалом, чем гигроскопическая и адсорбционная. Для диссоциации гидратных соединений требуются большие затраты теплоты, чем на испарение гигроскопической и адсорбционной воды, и процессы их диссоциации проходят при более высоких, начиная от 120-150 °С и заканчиваются до 1000 °С, температурах:



Наличие гидратной влаги изменяет ряд важных параметров процесса спекания агломерата: удельную эффективную теплоемкость шихты, удельный выход агломерационного газа и параметры процесса испарения гигроскопической влаги. Количество гидратной влаги в бурых железняках составляет 12-15 %. Повышенная теплопотребность шихты, содержащей бурый железняк, требует увеличения расхода топлива на спекание по сравнению со спеканием гематитовых и магнетитовых шихт.

Диссоциация карбонатов. Основным флюсующим компонентом в производстве офлюсованных агломератов и окатышей является известняк и доломитизированный известняк, суммарное содержание которых в шихте может колебаться от 3 до 15 %. Остальные компоненты шихты (железородные составляющие, неорганические связующие и добавки) практически всегда, в большей или меньшей степени, содержат карбонаты кальция, магния, железа или марганца. Максимальное количество карбонатов кальция и магния присутствует в шихте в случае производства офлюсованных агломерата и окатышей.

В процессе нагрева аглошихты и окатышей после сушки, содержащиеся в них карбонаты, подвергаются при определенных температурах, диссоциации по следующим эндотермическим реакциям:



Скорость разложения карбонатов определяется величиной их упругости диссоциации (ρ_{CO_2}), зависящей от температуры.

$$\begin{aligned} \lg \rho_{\text{CO}_2}(\text{CaCO}_3) &= -\frac{8920}{T} + 7,54, \\ \lg \rho_{\text{CO}_2}(\text{MgCO}_3) &= -\frac{6140}{T} + 8,88, \\ \lg \rho_{\text{CO}_2}(\text{MnCO}_3) &= -\frac{5910}{T} + 9,11, \\ \lg \rho_{\text{CO}_2}(\text{FeCO}_3) &= -\frac{5630}{T} + 9,42, \end{aligned} \quad (1.7)$$

где (ρ_{CO_2}) – упругость диссоциации карбонатов, кПа.

До тех пор пока упругость диссоциации меньше значения парциального давления углекислоты в окружающей газовой среде, разложение карбоната невозможно (рис. 14). Поэтому, чем ниже значение упругости диссоциации, тем прочнее карбонат.

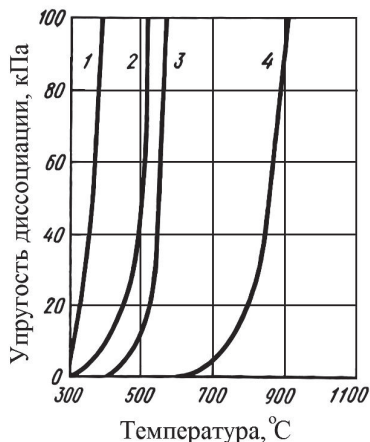


Рис. 14. Зависимость упругости диссоциации карбонатов от температуры: 1 – FeCO_3 ; 2 – MnCO_3 ; 3 – MgCO_3 ; 4 – CaCO_3

Полученные в процессе диссоциации карбонатов оксиды металлов, служат компонентами описанных ниже образующихся эвтектических соединений, которые являются источниками низкотемпературных расплавов, улучшающих процессы структурообразования агломерата и окатышей и их металлургических характеристик.

Окисление и восстановление оксидов железа при агломерации. Большая распространенность в природе бедных магнетитовых руд, а также высокие технико-экономические показатели современных магнитных и магнитно-флотационных способов их обогащения с получением концентратов с максимально высоким, близким к теоретическому значению, содержанием железа, привели к

тому, что в большинстве случаев окатыши изготавливают из магнетитовых обогащенных концентратов. В последние годы, в связи с разработкой технологии и оборудования магнитно-флотационного способа обогащения окисленных руд, производят окатыши и агломерат из гематитовых концентратов.

Кроме того, агломерационные цехи используют природные богатые кусковые гематитовые руды или, в качестве зародышей при окомковании шихт, обогащенные рядовые гематитовые кусковые руды крупностью 0-10 мм (см. табл. 58, том 1). Поэтому, в соответствии с используемыми железосодержащими компонентами шихты и количеством твердого топлива, спекание аглошихты осуществляется при разном соотношении в слое величин окислительной и восстановительной атмосферы.

Окислительно-восстановительная атмосфера в слое спекаемой аглошихты формируется основным источником теплоты процесса – горения в слое кусочков твердого топлива с разной степенью окисления углерода (рис. 15).

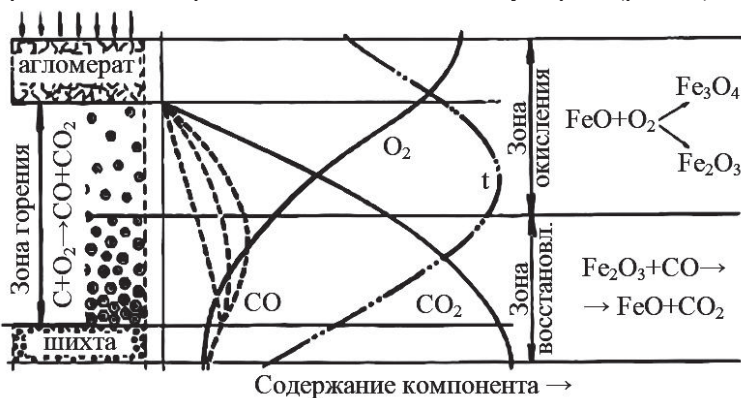


Рис. 15. Схема развития окислительно-восстановительных процессов в агломерируемом слое: t , O_2 , CO , CO_2 – соответственно, относительное изменение температуры и содержание компонентов в просасываемом газе

Хотя микрообъемы материала, где идут либо восстановительные, либо окислительные процессы, имеются во всем высокотемпературном слое, соотношение их на каждом горизонте неодинаково.

Высокотемпературная часть агломерируемого слоя по высоте разделяется на две зоны, границей между которыми является горизонт с максимальной температурой. В верхней зоне, куда поступает нагретый воздух и осуществляется полное сгорание твердого топлива, протекает преимущественно реакция (1.8), развивается максимальная температура и окислительная атмосфера:



В нижней зоне горение твердого топлива осуществляется в просасываемых продуктах горения топлива верхней зоны со сниженным содержанием кислорода и протекает преимущественно реакция (1.9):



Поэтому, в продуктах горения будет повышенное содержание CO и низкое содержание O₂, что способствует протеканию процессов восстановления оксидов железа:



Таким образом, окисление магнетита начинается после сушки аглошихты при температуре 300-400 °С и продолжается до 700 °С, после чего спекаемый материал входит в восстановительную зону, где значительное количество Fe⁺³ восстанавливается до Fe⁺² и появляется FeO.

Высокое содержание твердого топлива в аглошихте, предопределяет восстановительные процессы, протекающие при её спекании, высокие температуры в очаге горения твердого топлива и повышенное количество расплава, формирующего структуру агломерата и его металлургические характеристики.

Окисление магнетита при нагреве железорудных окатышей из магнетитовых концентратов является одним из определяющих факторов в формировании минерального состава и структуры обожженных окатышей. Термоупрочнение сырых окатышей для доменной плавки осуществляют в обжиговых агрегатах, работающих только в окислительной атмосфере (рис. 16), с разным содержанием кислорода в технологических зонах, в которых протекают процессы формирования структуры готового продукта.

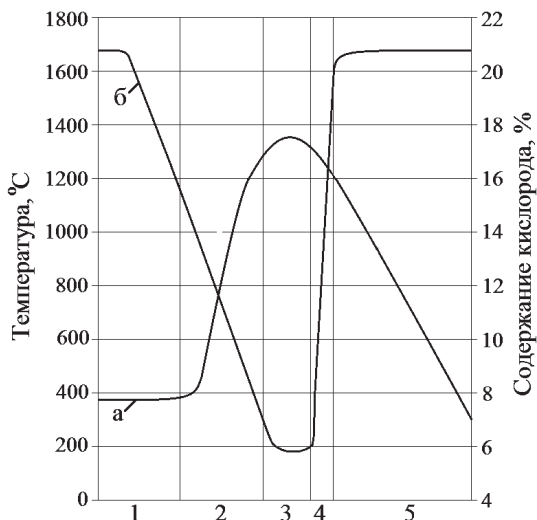


Рис. 16. Изменение температуры (а) и содержания кислорода (б) в газовой фазе разных зон горна промышленной обжиговой конвейерной машины: 1 – Сушка; 2 – Нагрев; 3 – Обжиг; 4 – Рекуперация; 5 – Охлаждение

Своевременное завершение процесса окисления магнетитовых зерен на стадии твердофазного нагрева и активность свежееобразованного оксида железа в физико-химических процессах, обуславливают рост скорости спекания его частиц, получение мелкопористой плотной текстуры и отсутствие в готовом продукте (обоженных окатышах) двухзонной гематито-магнетитовой структуры с внутренними напряжениями.

Окисление магнетита в гематит сопровождается заметным выделением теплоты:



Окисление магнетита в окатышах начинается с самой мелкой фракции (0,01-0,001 мм) при 350-400 °С. В кинетическом режиме (до 850 °С) окисление Fe_3O_4 протекает почти во всем объеме окатыша. При дальнейшем повышении температуры начинают окисляться более крупные зерна магнетита, скорость окисления увеличивается и лимитирующим фактором становится диффузия кислорода внутрь окатыша, процесс приобретает зональный характер, двигаясь от периферийных слоев к центру окатыша.

Фронт реакции окисления углубляется внутрь окатыша, при этом кроме внешней диффузии и собственно кристаллохимического акта окисления, появляется еще одно звено – внутренняя диффузия кислорода через окисленный до гематита и спекающийся слой, к фронту реакции.

Период повышения температуры выше 1100-1200 °С становится определяющим, так как реакция переходит в диффузионный режим и интенсивность окисления за счет этого фактора снижается. Кроме того, температура начала и окончания окисления магнетита, а также скорость его окисления зависят от примесей в решетке магнетита и крупности его зерен.

Доказано, что полное завершение процесса окисления на твердофазной стадии нагрева окатышей, обусловило бы более совершенную их структуру с соответствующим ростом как прочности, так и восстановимости, следующими факторами:

- свежеполученный гематит является весьма активным материалом, благодаря чему возрастают: спекание зерен гематита, определяющее прочность окатыша, твердофазные реакции с участием извести, обеспечивающие лучшее протекание десульфурации окатышей и исключают их последующее разупрочнение при гидратации свободной извести;

- завершение окисления означает получение равномерной структуры окатышей, исключают наличие магнетитового ядра и гематитовой оболочки, сопровождающих появление концентрических трещин на их границе и соответствующие снижению прочности окатышей;

- снижение разрушения окатышей в процессе восстановления.

Степень окисления магнетита окатышей разных ГОКов в процессе их нагрева различна (рис. 17).

При термоупрочнении офлюсованных окатышей диссоциация карбонатов на стадии нагрева и поступление в газовую фазу CO_2 несколько затрудняет диффузию кислорода внутрь окатыша, однако вследствие увеличения пористости окатышей, обусловленной диссоциацией флюса и образования новых соедине-

ний, скорость окисления магнетита в окатышах при высоких температурах может даже возрастать.

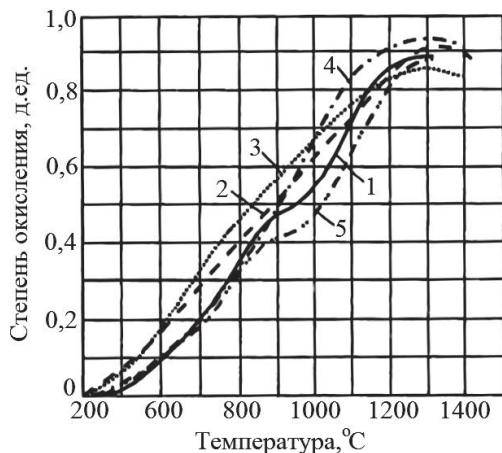


Рис. 17. Степень окисления магнетита в окатышах разных ГОК
 Скорость нагрева – 70 °C/мин.: 1 – СевГОК; 2 – ЛебГОК;
 3 – МихГОК; 4 – ССГОК; 5 – КачГОК

В зональном окатыше между гематитовой оболочкой и магнетитовым ядром образуются концентрические и радиальные трещины (рис. 18) и обожженный окатыш легко разрушается. При перенесении процесса окисления магнетита из области умеренных температур (800-1000 °C) в область более высоких (1250-1300 °C) температур также происходит снижение прочности окатышей при восстановлении.

Предложено степень окисления магнетита в окатышах описывать следующим уравнением:

$$y = \frac{12,861D(C_0 - C_p)}{\rho \cdot g_{FeO}^0 \cdot R^2} \cdot \tau, \quad (1.12)$$

где: y – увеличение массы образца; C_0 – концентрация кислорода в газовом потоке; C_p – равновесная концентрация кислорода, определяемая диссоциацией гематита; R – радиус окатыша; ρ – плотность окатыша; g_{FeO}^0 – начальное содержание закиси железа; D – приведенный коэффициент диффузии кислорода; τ – время; 12,861 – коэффициент равный произведению плотности кислорода (1,429) на стехиометрический расходный коэффициент реакции окисления магнетита.

Характер и скорость изменения степени окисления магнетитового окатыша зависит от скорости нагрева окатыша в твердофазной зоне (от 400 до 1200 °C) и времени пребывания в ней, и характеризуется содержанием в нем Fe^{+2} , носящем экстремальный характер с минимумом при 1200-1250 °C.

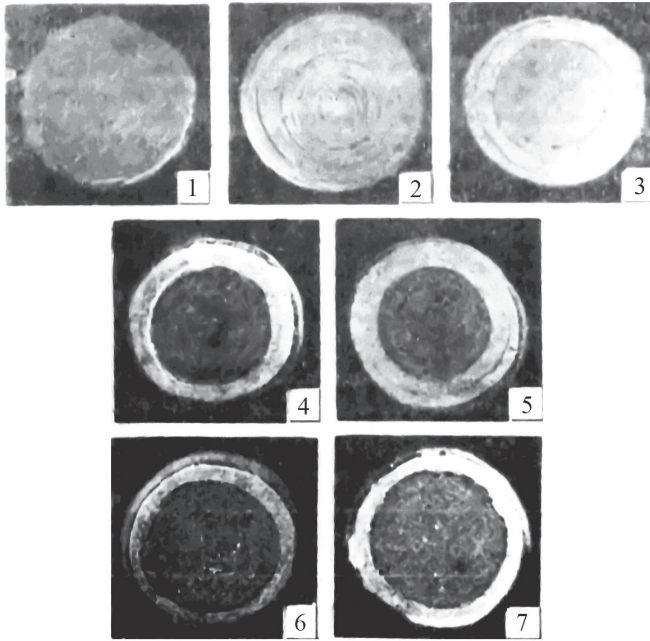
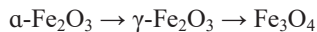


Рис. 18. Макроструктура полностью (1-3) и частично (4-7) окисленных обожженных окатышей

При более высоких температурах количество Fe^{+2} вновь начинает возрастать в результате диссоциации Fe_2O_3 . Диссоциация гематита протекает по следующей схеме:



и по следующей реакции:



Температуры начала диссоциации Fe_2O_3 и максимальной скорости диссоциации зависят: от содержания кислорода в газовой фазе, скорости нагрева (табл. 2), количества CaO и MgO в окатыше (табл. 3). Причем, чем выше содержание кислорода в газовой фазе и ниже скорость нагрева материала, тем ниже температура начала диссоциации и температура максимальной скорости диссоциации. CaO и MgO в окатыше снижают температуру диссоциации Fe_2O_3 , однако MgO – в значительно большей степени и чем его больше (в изученных пределах), тем ниже температура диссоциации гематита.

Однако, в этом случае, в отличие от зонального расположения магнетита в центральной части окатыша и гематита – в оболочке (см. рис. 18), вновь образованные зерна магнетита (при диссоциации гематита) равномерно располагаются во всем объеме окатыша не нарушая его структуру.

Таблица 2. Влияние содержания кислорода в газовой фазе на температуры начала диссоциации гематита и максимальной скорости его диссоциации

Содержание кислорода в газовой фазе, %	Температура начала диссоциации, °С	Температура максимальной скорости диссоциации, °С
1,0	1050/1050*	1200/1250*
2,8	-/1070	-/1300
5,8	1140/1140	1290/1320
7,2	1170/1180	1330/1370

* Числитель и знаменатель, соответственно, скорость нагрева 3,75 и 7,50 °С/мин.

Таблица 3. Зависимость температуры диссоциации гематита от состава образца и содержания кислорода в газовой фазе

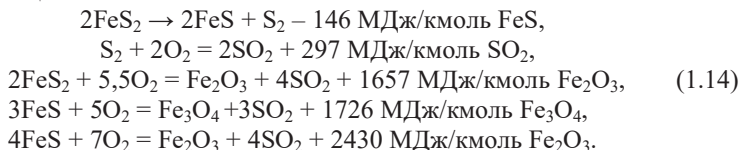
Состав образца, %			Температура диссоциации °С, при содержании кислорода, %			
Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	0	10	21	40
100	–	–	1360	1380	1350	н.св.
80	20	–	1230	1310	1360	1390
90	10	–	1230	1310	1360	1390
95	5	–	1230	1310	1360	1390
97,5	2,5	–	1230	1310	1360	1390
98,5	1,5	–	1230	1230	1360	1390
99,3	0,7	–	1360	1360	1450	н.св.
80	–	20	1050	1050	1200	1300
90	–	10	1200	1200	1240	1320
95	–	5	1220	1220	1280	1350
97,5	–	2,5	1250	1250	1360	1390
98,5	–	1,5	1250	1250	1360	1390
99,3	–	0,7	1250	1250	1360	1390

Следует отметить различие в этом этапе технологии фактора использования в шихте для производства агломерата и окатышей окисленных (гематитовых) и магнетитовых руд и концентратов. Для получения одинакового содержания FeO в агломерате при использовании гематитового концентрата потребуется увеличить зону восстановления за счет большего количества твердого топлива в шихте. Однако, в случае производства низкозакаисного, лучше восстановимого агломерата, ввод в шихту гематитового концентрата предпочтительнее. В производстве же окатышей исключается необходимость операции окисления рудной части шихты в зоне нагрева и за счет этого уменьшить время пребывания окатышей в этой зоне, увеличив, при необходимости, площадь других или производительность обжигового агрегата.

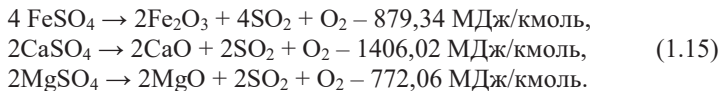
Десульфурация аглошихты и окатышей. Сера – элемент, минимальное количество которого отрицательно влияет на качество стали, поэтому её необходимо удалять на всех этапах металлургического передела, начиная с подготовки сырья и включая выплавку стали. Причем, на каждом этапе передела сера удаляется, только в количестве, обусловленном коэффициентом удаления характерном для этой технологии.

Сера в компонентах шихты для производства агломерата и окатышей содержится в разных количествах и находится в основном в форме сульфидов (FeS_2 , FeS) и сульфатов (CaSO_4 , MgSO_4 , BaSO_4). Различия в абсолютных значениях и соотношении содержащихся в сырье сернистых минералов, их термодинамических параметров, состав шихты, температурно-временных и газовых значений в технологиях термообработки при производстве агломерата и окатышей определяют различную степень удаления серы.

Условия для удаления сульфидной и сульфатной серы в процессе агломерации и термоупрочнения сырых окатышей различаются. Для удаления сульфидной серы необходим избыток кислорода в газовой фазе и относительно невысокая (250-1000 °C) температура. Воспламенение сульфидов происходит при температурах 350-400 °C, а при 500-600 °C начинается интенсивное разложение FeS_2 . Окисление и удаление сульфидной серы протекает последовательно по следующим реакциям:



Для удаления сульфатной серы необходимы более высокая (1000-1300 °C) температура, длительная выдержка (рис. 19) при этой температуре, чтобы сульфаты успели диссоциировать, и минимальное содержание кислорода в газовой фазе. Диссоциация и удаление сульфатной серы протекает по следующим реакциям:



Термодинамические расчеты свидетельствуют, что при температуре ниже 600 °C в газе находится SO_2 и SO_3 , а при температуре выше 1000 °C – более 95 % серы находится в виде SO_2 . У многих авторов температуры диссоциации сульфатов существенно различаются: FeSO_4 – 480-510 °C, MgSO_4 – 940-970 °C, CaSO_4 – 960-1200 °C. Следует также учитывать, что содержащийся в просасываемом или продуваемом через слой спекаемой аглошихты и обжигаемых окатышей, содержащийся в теплоносителе SO_2 , удаленный ранее из сульфидов и сульфатов, вступает в реакцию с находящимися в слое окатышах оксидами и соединениями (CaO , MgO , Fe_2O_3 , CaFe_2O_4 и др.), образуя сульфаты, из которых необходимо повторно удалять серу, что естественно снижает степень десульфурации агломерата и окатышей.

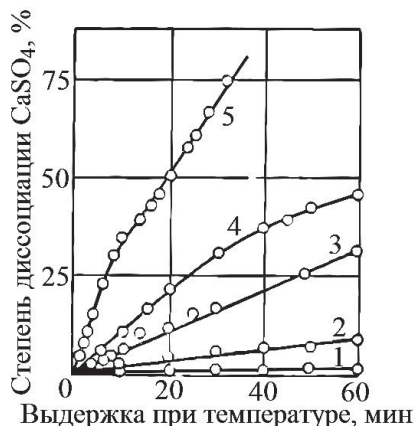


Рис. 19. Кинетика диссоциации CaSO_4 при температурах, °С:
 1 – 1200; 2 – 1250; 3 – 1275; 4 – 1310; 5 – 1360

Практика производства офлюсованных агломерата и окатышей показала, что замена в качестве флюса известняка на доломитизированный известняк позволила увеличить степень их десульфурации, так как сульфат магния менее прочное соединение, чем сульфат кальция и начинает разлагаться при температуре около 950 °С.

Таким образом, исследования и производственная практика показали, что при существующих режимах их производства степень десульфурации окускованного (агломерата и окатышей) материала в случае удаления сульфидной серы выше (85-95 %), чем сульфатной (60-70 %), причем большие значения имеют нефлюсованные материалы, а меньшие – офлюсованные.

Другие элементы (фосфор, мышьяк, свинец и цинк), ухудшающие качество стали, при обычных технологиях спекания агломерата и термоупрочнения окатышей не удаляются.

1.2.3. Спекание и рекристаллизация свежоокисленных магнетитовых зерен

Одной из предпосылок упрочнения окатышей, в отличие от ускоренного процесса нагрева шихты при агломерации, в процессе их термоупрочнения, является спекание рудных, свежоокисленных магнетитовых зерен. В основу спекания положен один из основных принципов термодинамики – стремление каждой системы к снижению ее термодинамического потенциала. Дисперсные материалы, которыми являются компоненты шихты для производства окатышей, представляют собой системы с высокоразвитой удельной поверхностью, в связи с чем эти материалы обладают высокой свободной поверхностной энергией.

При спекании происходит одновременное уменьшение поверхности частиц и свободной поверхностной энергии системы. Поэтому спекание является необратимым процессом, в котором уменьшение свободной энергии вызвано уменьшением поверхности частиц.

Предложено (Е.Ф. Вегман, С.В. Базилевич, Т.Я. Малышева) всю сложную последовательность, происходящую при спекании, разделить на три стадии, положив в основу чисто геометрический признак:

– начальная стадия характеризуется взаимным припеканием частиц. Растет площадь контактов между частицами, центры частиц сближаются. На этой стадии зерна сохраняют свою структурную индивидуальность, т.е. граница между ними сохраняется;

– на второй стадии спекание может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно перемещающихся фаз вещества и пустоты. Замкнутые поры еще не сформировались, а контакты между частицами уже исчезли;

– на третьей стадии спекания в основном остаются лишь замкнутые поры, и уплотнение тела происходит от уменьшения числа и объема, изолированных друг от друга пор.

При соприкосновении мельчайших кристаллических частиц в процессе нагрева будет происходить перенос вещества в места контакта, в направлении частицы с меньшей величиной свободной энергии, так как по законам термодинамики всякая система стремится к уменьшению энергии.

Предложено пять возможных механизмов, благодаря которым увеличиваются площади контактов:

– механизм вязкого течения. В любых кристаллических телах всегда изменяются вакансии, наличие которых дает возможность атомам перемещаться. Такие перемещения осуществляются атомами независимо друг от друга. В результате можно получить течение кристаллов, аналогичное течению жидкостей или аморфных тел. Коэффициент вязкости, определяющий скорость этого процесса описывается следующим уравнением:

$$\eta = \frac{k \cdot T}{D^1 \cdot \delta}, \quad (1.16)$$

где: η – коэффициент вязкости; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура спекания; D^1 – коэффициент самодиффузии; δ – период кристаллической решетки.

При вязком течении площади контактов увеличиваются, и центры соприкасающихся частиц сближаются, т.е. происходит усадка материала;

– механизм испарения – конденсации. Над поверхностью частицы с положительным радиусом кривизны или над плоской поверхностью упругость пара всегда будет выше, чем над участком с отрицательным радиусом кривизны. Под влиянием разности равновесных давлений пара будет происходить оседание вещества на поверхности перемычки. В этом случае увеличение площади контакта между частицами не сопровождается сближением центров частиц и при этом изменяется лишь форма пор;

– механизм поверхностной диффузии. Имеет место в случае, когда перенос вещества осуществляется благодаря диффузии атомов по поверхности от выпуклых ее участков к выгнутому участку поверхности перешейка. При этом поток вещества в области высоких температур может осуществляться вследствие перемещения как легкоподвижных атомов, находящихся в состоянии адсорбции, так и атомов в тонком приповерхностном слое, где из-за наличия дефектов структуры диффузионная подвижность атомов велика. Как и в предыдущем случае, увеличение площади контакта за счет механизма поверхностной диффузии не сопровождается сближением центров частиц;

– механизм объемной диффузии. Массопередача за счет объемной диффузии происходит между спекаемыми поверхностями при образовании перешейка. При действии механизма объемной диффузии рост площади контакта может сопровождаться сближением центров контактирующих частиц, т.е. усадкой. Для механизма массопереноса справедливо следующее уравнение:

$$\frac{X^n(\tau)}{a^m} = A(T) \cdot \tau, \quad (1.17)$$

где: X – радиус перешейка; a – радиус сферической частицы; τ – время; $A(T)$ – функция, зависящая от температур при этом $n = 2$, $m = 1$ – для вязкого и пластического течения; $n = 3$, $m = 1$ – для испарения и конденсации; $n = 5$, $m = 2$ – для объемной диффузии и $n = 7$, $m = 3$ – для поверхностной диффузии;

– механизм пластического течения. Кроме перечисленных механизмов самопроизвольного припекания, оно может происходить также при условии, что приложенные извне силы вызывают пластическое течение вещества в приконтактной области. В принципе пластическая деформация может протекать при любых температурах. Однако в действительности она останавливается в самом начале из-за нарушений в кристаллической решетке при перемещении атомных слоев.

Для дальнейшего продолжения деформации необходимо упорядочение кристаллической решетки, а для этого нужно тем большее время, чем ниже температура.

В результате действия пластического течения также происходит усадка изделия. В общем случае окатыш можно рассматривать как пористый поликристалл с разветвленной сетью межзеренных границ. Высокая пористость необожженного окатыша создает возможность для протекания спекания по различным механизмам, описанным выше.

Механизм и кинетику спекания изучают, главным образом, контролируя усадку образцов. Совместное влияние параметров различных механизмов спекания на величину усадки выражается следующим уравнением:

$$\frac{\Delta \ell}{\ell_0} = k \cdot \tau^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.18)$$

где: $\Delta \ell = \ell_0 - \ell$ – разница начального и конечного размеров образца; K – коэффициент пропорциональности; τ – время; E – кажущаяся энергия активации; T – абсолютная температура спекания; R – постоянная; n – коэффициент разных механизмов спекания

Таким образом, большинство исследователей пришли к выводу, что процессом определяющим прочность обожженных окатышей является спекание рудных зерен (магнетита или гематита), однако более активное спекание зерен свежееокисленного гематита оказывает определяющее влияние на скорость их спекания и, соответственно, на увеличение прочности окатыша на этой твердофазной стадии их термоупрочнения.

Однако, сложность всего процесса термоупрочнения окатышей не позволяет механически переносить закономерности этапа спекания на окончательное упрочнение окатыша.

Завершающим этапом твердофазного спекания окатыша является процесс рекристаллизации спекшихся фаз. Рекристаллизация – это процесс образования и (или) роста новых зерен, при нагреве поликристаллического соединения, одних кристаллических зерен поликристалла за счет других зерен той же фазы, сопровождающийся уменьшением суммарной “зернограничной” энергии и повышением их структурного совершенства.

Из общего набора рекристаллизационных процессов (первичная – статическая, вторичная – динамическая, собирательная, метадинамическая, рекристаллизация на месте) исследователи считают, что в термоупрочнении окатышей, по-видимому, работают первичная, вторичная и собирательная рекристаллизации. Проведенные ими эксперименты позволяют заключить, что основным фактором упрочнения окатышей, происходящего на стадии твердофазного термоупрочнения, является процесс спекания, приводящий к образованию и увеличению контактов между частицами и снижению пористости окатыша.

Усадка образцов из гематита и магнетита при спекании в твердой стадии также протекает по-разному (табл. 4).

Таким образом, исходная шихта окатышей содержит много компонентов – оксиды железа, полиминеральные нерудные соединения, флюсующую и связующую добавки. При этом возможно спекание компонентов, либо обладающих ограниченной или полной взаимной растворимостью, либо вообще не реагирующих друг с другом.

Таблица 4. Усадка образцов в ходе нагрева

Материал*	Усадка, % при температуре, С°			
	900	1000	1100	1200
Гематит	12,9	16,2	18,6	20,4
Магнетит, обожженный в атмосфере:				
– нейтральной	0	0,6	1,3	3,0
– окислительной	0,8	0,9	1,6	2,8

* Гематит – марки ч.д.а.; магнетит – концентрат ЦГОК 68,8 % Fe.

Для многокомпонентных систем ход процесса спекания в значительной мере определяется характером диаграмм состояния компонентов шихты. По диаграммам состояния оксидных систем определяют возможность протекания твердофазных реакций в процессе нагрева и источники образования расплава.

1.3. Твердофазные и жидкофазные процессы между минералами шихты, формирование структуры и свойств при нагреве

Твердофазные процессы минералообразования протекают в шихтах агломерата и окатышей в период их нагрева от 400 до 1200 °С. В результате этих процессов образуются эвтектические соединения, некоторые из них имеют температуры плавления ниже максимальных температур развиваемых в слое. Эти соединения дают первые порции расплава, которые ассимилируют вещества шихты, увеличивая количество расплава. Кроме того, твердофазные процессы имеют ряд специфических особенностей:

- из-за практически неподвижности реагирующих частиц в окомкованном нагреваемом материале (гранулах аглошихты и окатышах), скорости их диффузии в кристаллических решетках и химико-минералогические превращения достаточно малы;

- в твердых фазах могут идти только такие реакции, которые сопровождаются уменьшением свободной энергии системы – экзотермические;

- если в смеси нескольких веществ могут идти различные реакции, то массовая скорость накопления продуктов реакции будет определяться не химическим сродством реагирующих веществ, а величиной поверхности контактов.

Производимые агломераты и окатыши по своему составу разделяются на две принципиальные группы: нефлюсованные и офлюсованные. При этом офлюсованные агломераты и окатыши могут иметь различную основность, зависящую как от технологических или экономических требований их плавки в конкретных доменных печах, так и тех же условий при их производстве из концентратов с разным химическим и минеральным составами рудной и нерудной частей, хотя последнее больше влияет на свойства окатышей.

Кроме того, в производстве офлюсованных агломератов и окатышей по заказу потребителей может использоваться два вида флюса: обычный известняк – CaCO_3 и магнийсодержащий известняк – $\text{Ca}\cdot\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, влияющих на минеральный состав, структуру и металлургические характеристики окускованного материала. Исходя из этого, и следует рассматривать три, различающихся между собой, принципиальных схемы формирования минерального состава, структуры и свойств агломерата и окатышей как в процессе их термоупрочнения, так и готовой продукции.

Как отмечалось выше, термоупрочнение после сушки аглошихты и окатышей всех перечисленных выше составов представляет из себя последовательное осуществление трех этапов (нагрев, обжиг и охлаждение) формирования конечной структуры и свойств готового продукта, причем эти этапы взаимосвязаны и в каждом из них протекают определенные, присущие этому этапу, физико-химические и фазовые превращения в аглошихте или окатышах разного состава. Они представляет собой практически однородную полиминеральную и полидисперсную систему, минералогический состав которой определяется фазовым составом основных компонентов шихты: используемого железорудного концентрата в случае нефлюсованной шихты, концентрата и флюса – в случае ее офлюсования. Введение в состав шихт различных добавок в малых (до 1,0 %) ко-

личествах не приводит к существенному изменению микроструктуры и физико-химического состояния системы, и не влияет на эволюцию фазового состава и порядка воздействия компонентов при термоупрочнении.

Процесс твердофазного упрочнения на стадии нагрева во всех без исключения шихтах начинается с реакций минералообразования в самых мелких частях, последовательно распространяясь на более крупные, при этом направление реакций определяется только фазовым и химическим составами шихты. Следует отметить, что завершение твердофазных процессов минералообразования больше влияет на свойства окатышей, из-за относительно малого количества образующегося расплава, и в меньшей степени влияет на свойства агломерата, из-за существенно большей скоротечности процесса и количества образующегося расплава.

1.3.1. Неофлюсованные агломерат и окатыши

В аглошихте. Основными структурообразующими компонентами в неофлюсованных агломератах и окатышах, при их термоупрочнении на стадии твердофазного спекания, являются только минералы рудной (магнетит, гематит) и нерудной (в основном SiO_2) частей руд и концентратов. Используемые для производства агломерата и окатышей руды и концентраты по минеральному составу нерудной части можно условно разделить на три типа (рис. 20):

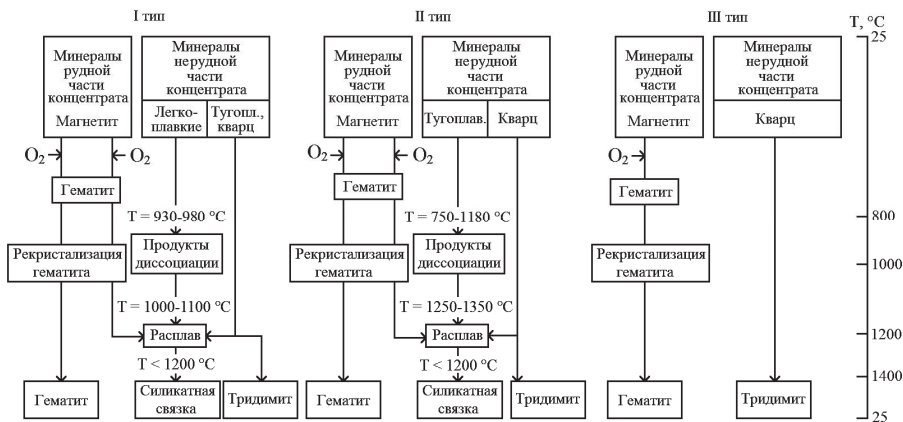


Рис. 20. Последовательность образования фаз в процессе нагрева неофлюсованных шихт с различным соотношением (I – III типы) легкоплавких и тугоплавких минералов в нерудной части концентрата

I тип – содержащие преимущественное количество легкоплавких – низкотемпературных (с температурой плавления ниже 1000 °C) минералов, неболь-

шое количество тугоплавких – высокотемпературных (с температурой плавления выше 1250 °С) минералов и кварц;

II тип – содержащие преимущественное количество тугоплавких минералов и кварц, при возможном небольшом количестве легкоплавких минералов;

III тип – содержащие преимущественное количество кварца.

Таблица 5. Температура фазовых превращений силикатов нерудной части концентратов при нагревании

Силикат*	Температура, °С		Образующиеся кристаллические фазы	Примечание
	разрушения кристаллической структуры исходной фазы	плавления фазы		
Э	980	980	–	–
Р	985	1000	Гематит, эгирин	Конституционная вода удаляется одновременно с разрушением структуры
С	930	1050	Магнетит	– . –
Б	1100-1180	1250	Магнетит** (1180-1250 °С) Магнетит (1300 °С)	– . –
К	900-1000	>1300	Магнетит** (1180-1250 °С) Магнетит (1300 °С)	– . –
Х	750-850	1350	Магнетит** (1250-1350 °С) Кристабалит (>1050 °С)	Большая часть конституционной воды удаляется при 567 °С

* Э – эгирин; Р – родусит; С – зеленая слюда; Б – биотит; К – куммингтонит; Х – хлорит.

** Магнетит с заниженным периодом решетки, которая характеризуется содержанием MgO (1-5 %) и Al₂O₃ (1-6 %).

На стадии нагрева и твердофазного спекания до температуры плавления минералов нерудной части в неофлюсованных аглошихтах всех трех типов протекают реакции окисления и восстановления оксидов железа, а в окатышах – только окисление и спекание зерен вновь образованного гематита с их рекристаллизацией. Кроме того, на этой стадии нагрева происходит разрушение кристаллической структуры исходных минералов нерудной части концентрата с