Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Овчинникова Елена Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИДА МАГНЕЗИАЛЬНОГО ФЛЮСА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АГЛОМЕРАТА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

05.16.02 - Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Кандидат технических наук,
доцент кафедры ЭРПТ
НИТУ МИСиС
Горбунов Владислав Борисович

Москва, 2018

Содержание

Введение 5
1 Современное состояние исследований и разработок в области производства магнезиальных агломератов 9
1.1 Влияние оксида магния на шлаковый режим доменной плавки 9
1.1.1 Влияние оксида магния на температуру плавления, вязкость шлаков 9
1.1.2 Устойчивость и серопоглотительная способность магнезиальных шлаков 10
1.1.3 Современные технологические решения по вводу магнезиальных добавок в шлак 12
1.2 Влияние оксида магния на качество и структуру агломерата 13
1.2.1 Общие требования к качеству агломерата 13
1.2.2 Влияние генезиса руд и концентратов на качество агломерата 17
1.2.3 Взаимосвязь микроструктуры агломерационного спека с его металлургическими свойствами 19
1.2.4 Основные виды магнезиальных добавок, используемых в агломерационном производстве 23
1.2.5 Технологические решения по использованию магнийсодержащих материалов в агломерационном производстве 27
1.3 Выводы 28
2 Материалы и методы исследования 29
2.1 Основные материалы для исследования и методы отбора проб 29
2.1.1 Характеристика шихтовых материалов 29
2.1.2 Методы отбора проб 31
2.2 Основные методы исследования 32
2.2.1 Химический анализ 32
2.2.2 Лабораторные спекания агломерата 33
2.2.3 Методы определения прочности агломерата 39
2.2.4 Восстановимость агломератов 40
2.2.5 Термический анализ 41
2.2.6 Оптическая микроскопия 46
2.2.7 Сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ ... 48
3 Термодинамическое моделирование минералогического состава агломерата в зависимости от минерального вида флюса 49

3.1 Термодинамическое моделирование минералогического состава агломерата при офлюсовании магнийсодержащими минералами 50
3.2 Термодинамическое моделирование минералогического состава агломерата с различной основностью при офлюсовании магнийсодержащими минералами 54
3.3 Выводы 56
4 Особенности спекания агломератов с использованием в качестве магнезиальной добавки бакальских сидеритов 57
4.1 Спекание агломерата при разнонаправленном изменении содержания в шихте оксидов кальция и магния (постоянная суммарная основность) 57
4.2 Спекание агломерата при постоянстве содержания оксида кальция и повышении содержания магния (постоянная простая основность) 62
4.3 Особенности микроструктуры агломерата при повышении содержания в шихте бакальского сидерита 67
4.4 Выводы 73
5 Особенности спекания агломератов с использованием в качестве магнезиальной добавки серпентинитов 75
5.1 Спекание агломерата при постоянстве содержания оксида кальция и повышении содержания магния (постоянная простая основность) 75
5.2 Особенности микроструктуры агломерата при повышении содержания в шихте серпентинитов 81
5.3 Разработка комбинированного магнийсодержащего флюса и его влияние на параметры спекания агломерата 88
5.4 Выводы 95
6 Опытно-промышленные спекания магнезиального агломерата в условиях АО «Уральская Сталь» 96
6.1 Анализ условий работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» 96
6.1.1 Оценка сырьевых условий работы цеха и компонентного состава шихты 97
6.1.2 Оценка технико-экономических показателей работы цеха и качества агломерата 99
6.2 Результаты опытно-промышленных спеканий 100
6.3 Расчет экономической эффективности предлагаемых технических решений 102
6.4 Выводы 106
Заключение 108
Список использованной литературы 111

Приложение А (обязательное).Показатели работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» 124
Приложение Б (обязательное). Результаты рентгеноспектрального анализа микроструктур агломератов, полученных с использованием бакальских сидеритов 133
Приложение В (обязательное).Результаты рентгеноспектрального анализа микроструктур агломератов, полученных с использованием серпентинитомагнезитов 139
Приложение Г (обязательное). Результаты рентгеноспектрального анализа микроструктур агломератов, полученных с использованием комбинированного флюса 145
Приложение Д (обязательное). Акт опытно-промышленных испытаний магнийсодержащего материала на основе силиката магния (серпентинитомагнезита) в качестве компонента агломерационной шихты 146

Введение

В мировой практике производство магнезиальных агломератов получило широкое распространение ввиду того, что исследованиями многих ученых, таких как А. Н. Пыриков, В.А. Утков, Ю.С. Юсфин А.Л. Жунев, А.Г. Жунев и др., было доказано положительное влияние оксида магния не только на свойства доменных шлаков, но и на прочностные показатели агломерата. А поскольку прочность агломерата является одним из факторов, определяющих газодинамические условия доменного процесса, то правильный выбор магнийсодержащего компонента агломерационной шихты, способствующий улучшению механических свойств спека, является актуальной задачей для любого комбината с полным циклом, особенно в современных условиях частой смены сырьевых материалов.

В отечественной металлургии в основном используются добавки на основе карбонатов магния – доломит и сидероплезит, а также магнийсодержащие руды и концентраты.

Для условий работы металлургических предприятий Южного Урала использование в аглодоменном переделе сидероплезита (т.н. бакальского сидерита), эффективность вовлечения которого была доказана Б.П. Юрьевым, В.В. Шацилло, С.Г. Меламуд, И.А. Дудчук, А.Г. Жуневым, Л.И. Леонтьевым и др. является весьма характерным.

В зарубежной практике нашли применение добавки на основе силикатов магния оливинового и пироксенового составов. Использование подобных материалов на российских металлургических предприятиях не получило широкого распространения по той причине, что высокое содержание кремния вызывает в агломератах заметное снижение содержания железа. Однако, вовлечение в процесс агломерации магнезиальных добавок на основе силикатов магния обещает не только дополнить научные и практические представления о взаимодействии их в процессе спекания с магнетитовыми рудами, но также расширит сырьевую базу магнезиальных добавок для отечественных металлургических предприятий. Одним из таких предприятий может стать АО «Уральская Сталь», т.к. на территории Оренбургской области расположено Халиловское месторождение серпентинитомагнезитов.

Серпентинит с остаточным магнезитом является побочным продуктом магнезитового производства, поэтому его использование в аглодоменном переделе позволит снизить негативное влияние породных отвалов на окружающую среду.

Цель работы заключается в исследовании влияния вида магнезиального флюса на прочностные свойства и фазовый состав агломерата, а также в разработке технологического решения повышения прочности магнезиальных агломератов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

1) Проведен сравнительный анализ поведения сидероплезита Бакальского месторождения (основной магнезиальной добавки, используемой в агломерационном производстве Южного Урала) и серпентинитомагнезита Халиловского месторождения при нагреве их до температур агломерационного процесса.

2) Методами термодинамического моделирования определено влияние вида флюса на минералогический состав агломерата и дан прогноз о возможных изменениях качества готового агломерата.

3) Проведены лабораторные спекания агломератов с использованием аглоруды БРУ при разнонаправленном изменении в них содержания оксидов магния и кальция (постоянная суммарная основность $(CaO+MgO)/SiO_2$ = 1,75 и 2,0 ед.), изучены свойства агломератов.

4) Проведены лабораторные спекания с использованием разных магнийсодержащих материалов для получения агломератов постоянной простой основности CaO/SiO_2 =1,5 ед. и 1,75, изучены свойства агломератов.

5) Установлена причинно-следственная связь между минералогическим составом и прочностными свойствами агломератов в зависимости от вида используемого магнийсодержащего материала, а также содержания MgO в спеке.

6) На основе проведенного исследования предложен оптимальный состав магнийсодержащего компонента аглошихты, обеспечивающий получение готового агломерата с более высокими показателями прочности относительно «базового» уровня.

Научная новизна:

1) Показано, что методом термодинамического моделирования можно выявить влияние вида флюса на минералогический состав агломерата и дать прогноз о возможных изменениях в качестве готового агломерата. Расчетным способом установлено, что замена магнийсодержащего флюса в виде сидерита на серпентинит позволяет сократить количество фазы Ca_2SiO_4, снижающей прочность агломерата. Увеличение основности модельной системы не изменяет тренд на снижение количества двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 при замене магнийсодержащего флюса сидерита на серпентинит.

2) Экспериментально установлено различие в механизмах формирования силикатных и ферритных связок агломерата в зависимости от вида магнезиального флюса, а также установлена взаимосвязь микроструктуры связок с холодной прочностью агломерата. Показано, что MgO, внесенный в шихту в виде бакальского сидерита, не предотвращает образование двухкальциевого силиката β-Ca_2SiO_4, являющегося причиной низкой прочности офлюсованных агломератов. Использование серпентиномагнезита, основу которого

составляют силикаты магния, напротив, позволяет заметно сократить количество β-Ca_2SiO_4 в агломерате.

3) Выявлено, что в агломератах, полученных с добавлением серпентинита, основностью 1,5 и 1,75 с повышенным содержанием оксида магния (4%) ферриты, составляющие основу связки, кристаллизуются в форме близкой к магнетиту. Предложен механизм их формирования.

Практическая значимость работы:

1) Показана принципиальная возможность использования магнезиальных добавок на основе силикатов магния в агломерационном производстве с целью значительного упрочнения магнезиальных агломератов «критической» основности (CaO/SiO_2 =1,5 ед.) при сохранении содержания железа в агломерате на требуемом уровне.

2) Предложен магнийсодержащий компонент агломерационной шихты, представляющий собой смесь магнезиальных материалов, при составлении которой учитывались преимущества и недостатки каждого из ее компонентов, и обеспечивающий заметное улучшение прочностных показателей спека без заметного ухудшения показателей процесса спекания.

3) Предварительные расчеты экономической эффективности исследуемых опытных вариантов применительно к условиям аглодоменного передела АО «Уральская Сталь» подтвердили целесообразность использования серпентинитомагнезита как в «чистом» виде, так и в составе комбинированного флюса.

На защиту выносятся:

- результаты термодинамического моделирования минералогического состава агломерата, полученного с использованием магнийсодержащих флюсов разного минералогического состава;

- результаты экспериментальных спеканий магнезиальных агломератов с использованием бакальского сидерита при разнонаправленном изменении содержания в шихте оксидов кальция и магния;

- результаты опытных спеканий магнезиальных агломератов основностей по CaO/SiO_2 =1,5 ед. и 1,75 при изменении содержания MgO в них от 2 до 4% с использованием бакальского сидерита и серпентинитомагнезита;

- результаты опытных спеканий и исследований свойств агломератов, полученных с использованием комбинированного флюса при разном соотношении бакальского сидерита и серпенитинитомагнезита в нем;

- результаты рентгеноспектрального анализа микроструктур опытных образцов, устанавливающих взаимосвязь прочностных характеристик с фазовым составом готового агломерата.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на:

- Международной научно-практической конференции «Инновационный инжиниринг технологий подготовки металлургического сырья» (г. Екатеринбург, 2015 г.);

- 74-ой Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (г. Магнитогорск, 2016 г.);

- VIII Международном Конгрессе доменщиков: «Металлургия чугуна – вызовы XXI века» (г. Москва, 2016 г.).

Связь исследований с научными программами. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по проекту № 11.2054.2017/4.6 в рамках государственного задания на 2017-2019 гг.

Опытно-промышленные испытания проводились в рамках научно-исследовательской работы «Использование магнезиальных добавок в условиях агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» с целью полной или частичной замены сидерита БРУ» по договору № УС/17-653 от 24.04. 2017.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ. Из них 3 статьи – в журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ, 1 статья переведена на английский язык и опубликована в журнале, входящем в международную библиографическую базу данных «Scopus», 2 статьи опубликованы в сборниках научных трудов конференций.

Личный вклад автора заключается в организации и проведении лабораторных и опытно-промышленных испытаний, исследованиях микроструктур опытных образцов методами рентгеноспектрального анализа, а также в обработке, интерпретации и обобщении полученных данных. Диссертация является законченной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и пяти приложений. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 33 таблицы и 53 рисунка, список использованных источников включает 154 наименования отечественных и зарубежных авторов.

1 Современное состояние исследований и разработок в области производства магнезиальных агломератов

1.1 Влияние оксида магния на шлаковый режим доменной плавки

1.1.1 Влияние оксида магния на температуру плавления, вязкость шлаков

Вследствие того, что шлак представляет собой многокомпонентный расплав, его плавление происходит в некотором температурном интервале, т.е он имеет температуру начала и конца плавления. Ширина данного интервала зависит от химического и минералогического состава шлака.

В некоторых литературных источниках температура кристаллизации ($t_{кр}$) шлака отожествляется с температурой плавления [1, 2]. Ефименко Г. Г. считает такую интерпретацию некорректной, объясняя, что в одних случаях при температуре кристаллизации шлак переходит в стекловидное состояние или в жидкость с настолько высокой вязкостью, что его можно считать твердым, а в других случаях шлак приобретает текучесть при температурах меньших, чем температура кристаллизации [3]. Из-за возникающих затруднений при определении границ между этими двумя показателями, исследователи нередко пользуются термином «плавкость», под которым подразумеваются минимальные температуры, позволяющие шлакам не терять своей подвижности [4].

Остроуховым М. Я. И Жило Н. В. в работе [5] определены оптимальные значения температуры плавления первичных шлаков в пределах 1350 – 1400^{o}C, конца плавления не более 1500^{o}C.

Оптимальный интервал температур кристаллизации несколько меньше – 1250 - 1350 ^{o}C. Значения плавкости так же, как и температура кристаллизации не должны превышать 1350^{o}C [5, 6].

В шлаках с повышенным содержанием магнезии происходит резкое ухудшение вязкости, что объясняется образованием кристаллов шпинели ($MgO{\cdot}Al_2O_3$) в расплаве, которая имеет высокую температуру плавления (~ 2135 ^{o}C) [7]. Шлак становится гетерогенным, и кристаллы шпинели служат дополнительными центрами кристаллизации расплава при снижении температуры.

Оптимальные значения вязкости расплава находятся в пределах 3 – 4 пуаз (0,3 – 0,40 Па·с) [8, 9].

В результате проведенного анализа литературных данных с целью выявления влияния магнезии, было установлено, что положительное влияние MgO на температуры плавления и кристаллизации, а также вязкость шлаков в нормальных и основных шлаках (CaO/SiO = 1,10 – 1,30, (CaO + MgO) / SiO_2 = 1,35 – 1,45) наблюдается при MgO = 6 – 12% [10- 15]. В кислых шлаках (CaO/ SiO_2 не более 1,0) разжижающее воздействие магнезии отмечается при ее повышенном содержании (MgO = 10 – 20%) [16-20].

Такое улучшение свойств магнезиальных расплавов, по мнению авторов работ [15, 21], происходит за счет образования мелилита (Ca_2(Mg, Al, Fe,)[$(Al,Si)_2O_7$]), в котором доля легкоплавкого окерманита ($Ca_2Mg_2SiO_7$) превышает долю тугоплавкого геленита ($Ca_2Al_2SiO_7$).

Следует также отметить, что при работе на шихтовых материалах с повышенным содержанием фосфора и серы (характерных для металлургических предприятий Украины и Карагандинского МК), снижение вязкости шлаков происходит при значительно меньших содержаниях магнезии (MgO = 4 – 7%) [22 - 27]. В данном случае положительное влияние на жидкоподвижность шлака при меньшем содержании магнезии объясняется наличием в шлаке достаточно большого количества сульфидов CaS, разжижающих расплав [22].

1.1.2 Устойчивость и серопоглотительная способность магнезиальных шлаков

Достаточный перегрев шлака оказывает воздействие на процесс десульфурации за счет улучшения его свойств, а именно:

- снижается вязкость, т.е. создаются условия для протекания диффузионных процессов, способствующих выведению серы из металла в шлак;

- возрастает химическая активность в результате диссоциации CaO, MgO;

- увеличивается сульфидная ёмкость за счет роста числа свободных катионов основных оксидов.

Показателем теплового состояния печи является физический нагрев горна, уровень которого отслеживается по содержанию кремния в чугуне, поскольку он восстанавливается и переходит в чугун при высоких температурах [28].

Рассматривая влияние магнезии на нагрев горна и десульфурирующую способность шлаков, следует выделить два направления исследований:

1) Работа доменных печей при пониженном нагреве ([Si] = 0,20 – 0,80%) [13,20,21,27,29-32];

2) То же при повышенном нагреве ([Si] более 0,80 %) [29, 33 - 38].

На основе проанализированных литературных данных [29, 38, 39] можно сделать вывод, что положительное влияние повышенного нагрева является следствием неустойчивости шлаков [29, 34, 38, 39]. Другими словами они чувствительны к колебаниям температурного режима плавки и химического состава материалов, и даже при незначительном изменении какого-либо из вышеуказанных факторов наблюдается их резкое ухудшение [27]. Поэтому низкий нагрев горна (0,2 – 0,6% Si) осложняет условия работы, являясь причиной загромождения горна и застывания продуктов плавки в желобах во время выпуска [32, 37]. Однако, в работах [13, 20] рассмотрена возможность выплавки чугуна с содержанием кремния 0,2 – 0,4% без технологических осложнений благодаря большей теплоемкости основных магнезиальных шлаков, т.к. именно теплоемкость позволяет поддерживать благоприятное сочетание физико-химических свойств шлака на относительно постоянном уровне.

Устойчивые магнезиальные шлаки легкоплавки, жидкоподвижны и обладают высокой серопоглотительной способностью [25,30,31], которая растет как за счет улучшения физико-химических свойств, так и за счет работы печи в более стабильных условиях. При этом отсутствует необходимость в обеспечении значительного теплового резерва, что, в свою очередь, способствует сокращению расхода кокса и уменьшению количества поступающей в печь серы, т.к. кокс является одним из основных ее источников [37].

При анализе химического состава устойчивых магнезиальных шлаков, обеспечивающих лучшие показатели качества чугуна (на основе литературных данных), так же, как и в первом случае (см. п. 1.1) можно выделить три основные группы расплавов:

1) Шлаки нормальной и повышенной основности (CaO/SiO_2 = 1,0 – 1,25) с содержанием магнезии 8 - 12 % [20,32-34];

2) Шлаки с повышенным содержанием серы (условия металлургических предприятий Украины) – MgO = 3 – 12 % [13, 25, 29, 30, 38];

3) Кислые шлаки (CaO/SiO_2 менее 1,0), содержание MgO в пределах 11 – 14% [21, 35, 39].

Сравнивая предыдущие данные с настоящими, можно сделать вывод, что интервалы оптимальных значений несколько сократились, и в общем случае максимальное содержание MgO не превышает 15%. Кроме того, превышение данного предела сказывается негативно на свойствах шлака. Что касается сернистых шлаков, то в этом случае область устойчивых расплавов достаточно широка, однако более распространены их варианты с содержанием MgO от 7 – 8% до 12% [29, 40 и др.].

При этом, во всех трех случаях оптимальное значение суммарной основности (CaO+MgO) /SiO_2 колеблется в пределах 1,30 – 1,45 [20, 29,37]

1.1.3 Современные технологические решения по вводу магнезиальных добавок в шлак

Среди всех способов ввода магнезиальных добавок в доменную печь наиболее простым в технологическом исполнении является их непосредственная загрузка вместе с железорудными материалами и коксом. Однако, ряд недостатков ограничивает его использование в доменном производстве. К таким недостаткам относятся ухудшение газодинамики процесса и сложность прогнозирования поведения шихты в процессе плавки.

Ухудшение газодинамических условий плавки может быть обусловлено двумя факторами: изначальной мелкой фракцией подгружаемого материала или же его разрушением на верхних горизонтах печи ввиду низкой «горячей» прочности в сравнении с железорудными материалами.

Сложность прогнозирования процессов связана с многокомпонентным составом шихты и заключается в необходимости учета особенностей поведения в печи не только кокса и железорудных материалов, но и магнезиальных добавок, а также их взаимодействие между собой.

Наиболее рациональным решением по использованию магнийсодержащих флюсов в доменном производстве является их вовлечение в процесс предварительной подготовки сырья к плавке - агломерацию и обжиг окатышей. Это позволяет создавать железорудные материалы с требуемыми потребительскими свойствами за счет возможности управления процессами спекания и обжига [41-43].

Для того, чтобы определить, какой из способов подготовки сырья наиболее эффективен для использования магнезиальных добавок, следует отметить их технологические особенности.

Производство окатышей представляет собой окислительный обжиг гранул при температурах не более 1350^{o}C. В таких условиях процессы расплавообразования носят ограниченный характер, и все изменения фазового состава окатышей осуществляются преимущественно за счет твердофазного взаимодействия компонентов шихты между собой. Таким образом, основным «рычагом» управления минералогическим составом окатышей служит грамотный подбор исходных компонентов шихты с учетом минералогии вмещающих пород материалов, вовлекаемых в процесс. Кроме того, опыт производства магнезиальных

окатышей позволил выявить, что с увеличением содержания MgO снижается их прочность, т.к. при обжиге образуются тугоплавкие соединения, осложняющие процессы расплавообразования в нижних слоях паллет, где температуры обжига более низкие и, соответственно, глубина взаимодействия исходных компонентов шихты меньше [44].

Агломерацию от обжига окатышей отличает, прежде всего, возможность ведения процесса на более высоком температурном уровне (1500 – 1600 ^{o}C), ввиду чего формирование микроструктуры агломерата происходит преимущественно за счет процессов расплавообразования при меньшем развитии твердофазного взаимодействия компонентов шихты. Это позволяет управлять механизмами минералообразования агломерата в результате изменения того или иного параметра спекания (расхода топлива, флюсов, разряжения и т.д.). Грамотно подобранный режим спекания позволяет нейтрализовать возможное негативное влияние вмещающих пород исходных шихтовых материалов и получать спек, отвечающий требованиям доменного производства.

Таким образом, сравнивая обе технологии производства доменного сырья, можно сделать вывод - наиболее эффективное использование магнезиальных добавок возможно при вовлечении их в процесс агломерации.

1.2 Влияние оксида магния на качество и структуру агломерата

1.2.1 Общие требования к качеству агломерата

Проблема производства агломерата высокого качества заключается в том, что для придания ему тех или иных свойств необходимо обеспечить взаимообратные условия. Поэтому в каждом конкретном случае подбирается такой технологический режим, который обеспечивает получение агломерата пригодного для доменной плавки с сохранением достаточно высокой производительности агломерационных машин.

К свойствам агломерата, определяющим его качество, относятся следующие: прочность спека в холодном состоянии («холодная» прочность), его сопротивляемость разрушению при нагреве и восстановлении («горячая» прочность), восстановимость, размягчаемость, а также химический состав [1,46,47,48].

Химический состав агломерата определяется преимущественно компонентным составом шихты и расходом топлива на спекание. Чаще всего контролю подлежат такие показатели, как основность (CaO/SiO_2), содержание железа и его оксидов (FeO), серы, а также оксидов магния (MgO) и алюминия (Al_2O_3). Содержание других вредных примесей (фосфора, мышьяка, цинка и др.) контролируется в меньшей степени, т.к. в процессе спекания эти элементы практически не удаляются [1].

Высокое содержание железа в агломерате приводит к снижению количества шлака в доменной плавке и, соответственно, к снижению расхода кокса на его дополнительный нагрев. Однако, по мнению авторов [1] металлургическая ценность менее богатых по железу агломератов будет выше, если снижение содержания железа в нем обусловлено повышением основности, т.е. повышенным расходом известняка. Прочность офлюсованных агломератов заметно выше, и их использование в доменной плавке позволяет вывести из состава доменной шихты сырой известняк, диссоциация которого снижает температурный уровень процесса.

Содержание оксида FeO в агломерате служит косвенным показателем качества по прочности и восстановимости агломерата, т.к. повышенное содержание FeO свидетельствует о повышенном расходе топлива и, соответственно, о лучшем развитии процессов расплавообразования при высоких температурах, которые способствуют заметному упрочнению спека. Однако, агломераты с высоким содержанием FeO обладают низкой восстановимостью.

Содержание серы в агломерате оказывает существенное влияние на его качество. В процессе спекания создаются благоприятные условия для ее максимального удаления [1]. Та часть серы, которая перешла из исходных шихтовых материалов в агломерат, практически полностью переходит в доменный шлак, при условии, что шлаковый режим доменной плавки оптимальный.

Для придания шлаку необходимых свойств внутризаводскими техническими условиями нормируется содержание оксидов магния и алюминия в агломерате.

Обязательным требованием к качеству агломератов с точки зрения химического состава является его постоянство. Превышение допустимых пределов отклонения содержания того или иного показателя приводит к резким колебаниям нагрева доменных печей, составов чугуна и шлака, что является причиной перерасхода кокса и снижения производительности печей, а также нарушению хода плавки [46].

В процессе транспортировки из агломерационного в доменный цех агломерат разрушается под воздействием динамических нагрузок (при перегрузках) и большие куски раскалываются по крупным порам. В качестве показателя прочности готового агломерата

используется выход крупных фракций (более 5 или 10 мм), который определяется минералогическим составом спека, его пористостью, внутренними напряжениями, а также наличием слабоспекшихся участков [47,49].

Механизм разрушения агломерата экспериментально был установлен Е.Ф. Вегманом и описан в работе [48]: на первой стадии при транспортировках и перегрузках нарушаются связи между блоками, контакты между которыми обычно оказываются наиболее слабыми в кусках агломерата. Сами блоки агломерата достаточно прочные и разрушаются в последнюю очередь. Таким образом, продуктами разрушения сначала являются целые блоки или группы блоков, а затем обломки, куски блоков.

Самой простой причиной измельчения спека при нагрузках является чрезмерная крупность частиц руды или известняка, затрудняющая достаточный прогрев и растворение их в расплаве. Остатки непрореагировавших частиц в готовом агломерате являются центрами его разрушения [48].

Второй очевидной причиной разрушения спека является пористость, т.к.при повышенной пористости уменьшается площадь твердой фазы, сопротивляющейся воздействующим нагрузкам, а кроме того поры являются концентраторами напряжений [1].

К третьей немаловажной причине измельчения агломерата следует отнести наличие в его микроструктуре хрупких фаз, не обладающих свойством упругой деформации при падениях и ударах, возникающих при перегрузке продукта [48].

В.И. Коротич в работе [1] в качестве дополнительного фактора, облегчающего развитие процессов разрушения, выделяет наличие в спеке внутренних напряжений и дает описание трех типов напряжений:

- Термические напряжения. Возникают непосредственно в период кристаллизации агломерата. При контакте раскаленного закристаллизовавшегося участка с потоком холодного воздуха возникает заметная разница температур между его поверхностным и центральным слоями, приводящая к разной степени их усадки (центральный усаживается в меньшей степени из-за меньшей скорости охлаждения). Влияние этого фактора на прочностные показатели спека учитывается в зарубежной практике [50].

- Межфазные напряжения. Размеры кристаллов разных фаз при охлаждении уменьшаются в разной степени, что и вызывает возникновение напряжений на поверхности контактов этих фаз.

- Фазовые напряжения. Для железорудных материалов большое значение имеет полиморфное превращение нестабильной формы кристалла β-Ca_2SiO_4 в более устойчивую γ-

Ca_2SiO_4 при температуре 675 ^oC, сопровождающееся увеличением объема новой фазы на 11 %, что и является причиной возникновения внутренних напряжений [44,46, 49, 51].

Показатели холодной прочности агломерата, оцениваемые выходом фракции более 5 мм после испытания в барабане, на разных заводах изменяется от 55 до 80% [8,52]. Сокращение доли мелких фракций в агломерате способствует росту производительности доменных печей и снижению расхода кокса [47,52].

Гранулометрический состав готового агломерата оказывает определяющее влияние на газопроницаемость столба шихты в доменной печи, а также на степень развития восстановительных реакций в процессе плавки [8]. Для современных доменных печей оптимальная крупность кусков агломерата составляет 15 – 40 мм [52]. Размеры кусков, превышающие оптимальные пределы заметно улучшают газопроницаемость столба шихтовых материалов, но замедляют процессы восстановления. И наоборот, мелкий железорудный материал имеет хороший контакт с газом-восстановителем и большую реакционную способность, однако, одновременно с этим создает большее сопротивление газовому потоку и затрудняет их движение.

Следующим немаловажным свойством агломерата, к которому предъявляются требования, является восстановимость. Восстановимостью агломерата называется его способность передавать связанный с железом кислород газу-восстановителю с той или иной скоростью.

Степень восстановления агломератов зависит от его пористости, крупности и минералогического состава. Для легковосстановимых агломератов характерны небольшие размеры кусков, наличие в макроструктуре большого числа пор малого диаметра и отсутствие в микроструктуре железосодержащих силикатов и стеклофазы с высоким содержанием железа. Условия получения легковосстановимых агломератов противоположны условиям получения прочных агломератов, поэтому при оценке их восстановимости учитывают тот факт, что на степень восстановления агломератов также оказывает влияние расположение и газопроницаемость слоев железорудных материалов в доменной печи, и характер распределения газового потока по сечению печи. Таким образом, если в доменной печи обеспечиваются благоприятные условия для контакта газа с шихтой, роль такого свойства агломерата, как восстановимость имеет второстепенное значение [53].

Согласно требованиям ISO 4695 данный показатель оценивается скоростью потери массы при восстановлении более 0,8 %/мин [53]. При этом по данным работ [54,55] степень восстановления должна быть не менее 65 %.

Нагрев и восстановление агломерата в доменной печи сопровождаются возникновением внутренних напряжений в куске, обусловленных присутствием в структуре агломерата стекла, сохраняющего хрупкость до температур 600 – 700 ^{o}C, и микроструктурными превращениями, а именно - изменением удельного объема гематита в результате перестройки его кристаллической решетки в решетку магнетита. Все это в совокупности приводит к заметному ухудшению прочностных характеристик агломерата. Влияние других факторов на горячую прочность исследовано недостаточно [47].

Длительное сохранение агломератом своей прочности, а, следовательно, и формы в доменной печи позволяет обеспечить хорошую газопроницаемость столба шихтовых материалов и создать благоприятные условия для протекания реакций косвенного восстановления.

Оценка горячей прочности агломерата может проводиться по разным методикам и показателям, однако, в настоящее время в мировой практике наиболее распространен показатель RDI (Reduction Degradation Index), характеризующийся выходом фракции менее 3,15 мм после проведения барабанных испытаний предварительно восстановленного агломерата (при температуре 500^{o}C) [53,56]. Согласно требованиям ISO 4696-1 выход фракции менее 3,15 мм после испытания не должен превышать 28 % [53].

Постепенный нагрев агломерата в рабочем пространстве доменной печи ведет к его размягчению, т.е. переходу из твердого состояния в вязкопластичное с последующим плавлением. Проход газов через вязкие, размягченные тестообразные массы максимально затруднен, поэтому качественный агломерат должен иметь высокую температуру начала размягчения, чтобы область перехода материалов в вязкопластичное состояние (зона когезии) располагалась на нижних горизонтах печи (на уровне распара). При этом немаловажное значение также имеет скорость перехода вещества агломерата из тестообразного в жидкое состояние. Чем короче «интервал размягчения», тем меньшую протяженность имеет зона когезии, что, в свою очередь, снижает сопротивление проходу печных газов [46].

1.2.2 Влияние генезиса руд и концентратов на качество агломерата

Особенностью агломерации как способа окускования сырья является относительная гибкость в управлении процессами расплавообразования, поэтому влияние генезиса руд и концентратов, подвергаемых агломерации носит второстепенный характер. Гораздо большее

влияние на свойства агломерата оказывают технологические параметры процесса (содержание углерода в шихте и ее основность), подбираемые в соответствии с тем или иным минералогическим типом перерабатываемого сырья [44,57].

Современные российские технологии ориентированы преимущественно на переработку магнетитового сырья [47,57-59], в то время как в зарубежной практике в большей мере распространено спекание гематитовых и бурожелезняковых руд и концентратов [47,53,55,60-62]. В России подобные разработки также ведутся, но пока носят экспериментальный характер [63-67].

Среди магнезиальных магнетитовых концентратов, получивших промышленное распространение, в настоящее время известны концентраты из руд Тейского, Коршуновского и Ковдорского месторождений [51, 68-71].

В рудах Тейского и Коршуновского месторождений магний входит в состав рудной части, поэтому она представлена в основном шпинелями: магномагнетитом, магнезиоферритом и магнезиовюститом, а нерудная - тугоплавкими минералами: пироксенами, гранатами, амфиболами, хлоритом и кальцитом [68,69,71,72].

В Ковдорском магнетитовом концентрате магнезия входит в состав нерудных минералов – форстерита и доломита [70,73], однако недавние исследования Т.Я. Малышевой позволили установить, что магний также присутствует в структуре магнетита в виде отдельных микрофаз, что, несомненно, оказывает влияние на развитие процессов расплавообразования при спекании [74,75].

Анализ описываемых в литературе особенностей технологии спекания подобных руд и концентратов позволил выявить, что высокие показатели процесса и качества продукта наблюдаются при производстве высокоосновных агломератов, у которых CaO/SiO_2 более 2,0 ед. [51,68,74-76]. Отдельно следует отметить запатентованный способ производства агломерата, в котором отмечается возможность получения спека с высоким содержанием железа и механической прочностью при условии обеспечения отношения по MgO/SiO_2 в спеке на уровне 0,03 – 0,05 ед.

В условиях металлургических комбинатов Урала с начала 1990-х годов широкое распространение стала получать технология производства магнезиального агломерата с использованием сидероплезитов (т.н. бакальских сидеритов) [66,77-79], в которых часть железа замещена магнием и марганцем ($(Mg,Mn,Fe)Fe_2O_4$) [78,80].

Бакальские сидериты могут использоваться в аглопроизводстве как в сыром, так и обожженном виде [78,81], причем обжиг-магнитное обогащение сидеритовых руд проводится при температурах 1200 – 1350 ^oC [82]. Такой режим обжига способствует замене сидероплезита

на магнезиоферрит и магнезиовюстит [80], которые оказывают негативное влияние на результаты спекания [83,84]. С целью сокращения доли магнезиоферритов в обожженном сидерите недавно была разработана технология «мягкого» обжига при температурах 800 – 900 ^{o}C [85,86].

Чаще всего сидероплезит бакальского месторождения используется как магнезиальная добавка, однако, известны работы, в которых освящены результаты спеканий с его участием в качестве одного из основных железорудных компонентов агломерационной шихты [87,88].

Первые опытные спекания рудных смесей, состоящих из сидерита и бакальского бурого железняка или сидерита и соколовско-сарбайского магнетита, позволили установить, что с увеличением доли сидероплезитов в шихте до 70 и 80% существенно возрастает расход коксика, а готовый агломерат характеризуется высокой механической прочностью, но низкой восстановимостью [87].

По результатам повторного эксперимента, проведенного Б.П. Юрьевым и А.Г. Жуневым [88], были предложены рекомендации по изменению технологии спекания сидеритовых руд, заключающиеся в повышении высоты спекаемого слоя до 500 мм, уменьшении крупности руды с 16-0 мм до 8 – 0 мм и снижении расхода коксика с 7 до 4,5%. Выводы об улучшении качества «сидеритового» агломерата при некотором снижении расхода топлива подтвердились во время проведения опытных спеканий в условиях агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» [89,90].

1.2.3 Взаимосвязь микроструктуры агломерационного спека с его металлургическими свойствами

Все металлургические свойства агломерата определяются его макро- и микроструктурой. Формирование текстуры агломерата в процессе спекания и ее влияние на свойства подробно рассмотрено в работах [45,47, 91,92]. Более сложным в своем многообразии является процесс формирования фазового состава и микроструктуры спека, оказывающих значительное влияние на его металлургические свойства.

Основное место в структуре агломерата принадлежит рудным минералам, причем преобладающими являются магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3). С.В. Базилевич, Е.Ф. Вегман и Т.Я. Малышева, а также зарубежные исследователи выделяют 2 их формы – первичная и вторичная [53,92-95].

Первичные магнетит и гематит представляют собой рудные минералы, которые в процессе спекания не претерпевали каких-либо изменений и перешли в агломерат в том виде, в котором находились в исходной шихте.

Вторичный магнетит представляет собой восстановленный гематит, сформировавшийся в непосредственной близости от частиц кокса. А вторичный гематит образуется в результате окисления магнетита при охлаждении агломерата воздухом, просасываемым через слой.

В некоторых случаях исследователи выделяют также третичный гематит, под которым понимается гематит, выкристаллизовавшийся из расплава [94].

Несмотря на то, что гематит является легковосстановимым оксидом железа, его наличие в составе рудной части агломерата нежелательно, т.к. в процессе восстановления происходит перестройка кристаллической решетки в магнетитовую, сопровождающаяся изменением удельного объема. В результате, в структуре агломерата возникают внутренние напряжения, разупрочняющие его [47,53].

Кроме магнетита и гематита в агломерате всегда присутствует вюстит (FeO), формирование которого в процессе спекания обусловлено низким окислительным потенциалом газовой фазы (т.е. высоким расходом топлива или же близким расположением исходных рудных зерен к топливу). Его повышенное содержание в составе агломерата благотворно сказывается на прочностных характеристиках спека («холодной» и «горячей» прочности), но при этом значительно снижается восстановимость.

При производстве магнезиальных агломератов в рудной фазе дополнительно появляются тугоплавкие соединения такие, как магномагнетит ($(Fe,Mg)Fe_2O_4$), магнезиоферрит $MgFe_2O_4$ и магнезиовюстит ((Mg,Fe)O), которые способствуют упрочнению спека, т.к. обладают мелкозернистой структурой, но при этом отличаются низкой восстановимостью [72,96,97].

Наряду с рудными зернами в состав агломерата также входят фазы, выполняющие роль связки между ними. Эти фазы отличаются большим минералогическим разнообразием. К ним относятся: аморфное стекло, кристаллические силикаты (силикаты оливинового типа, пироксены, двухкальциевый силикат, и др.) и ферриты кальция. Формирование тех или иных минеральных связок обусловлено в первую очередь температурно-временными рамками процесса спекания и химическим составом образующегося при плавлении компонентов шихты расплава [44].

Наименее прочной считается силикатная связка, представленная механически слабой фазой – стеклом, в матрице которой могут располагаться кристаллические силикаты (пироксены, двухкальциевый силикат и др.) с различающимися коэффициентами линейного расширения, т.к. в этом случае они являются основными концентраторами напряжений,

возникающих в спеке [94-99]. Подобная картина характерна для агломератов основности CaO/SiO_2 = 1,0 – 1,3 ед.

В работах [99,100] отмечается, что при производстве магнезиального агломерата указанных основностей возможно значительное улучшение его прочностных характеристик при создании условий, обеспечивающих образование ситалл–двухкомпонентной композиции дендритов волластонита $(Ca,Mg,Fe)SiO_3$. Подробное описание необходимых условий представлено в авторском свидетельстве [101].

Кроме малопрочной силикатной связки частой причиной разрушения агломерата является присутствие в его структуре двухкальциевого силиката β-Ca_2SiO_4. Наиболее явно негативное влияние β-Ca_2SiO_4 проявляется в случаях с основностью CaO/SiO_2 = 1,2 – 1,5 [92, 102,103], т.к. при высоком содержании этого соединения в спеке возможно самопроизвольное откалывание кусочков, образование пыли, а в некоторых случаях и полное рассыпание. При малом его содержании самопроизвольного разрушения кусков агломерата не происходит, однако, в местах присутствия зерен β-Ca_2SiO_4 под воздействием возникающих внутренних напряжений появляются микротрещины, ослабляющие спек [51].

Среди известных способов предотвращения полиморфизма β-Ca_2SiO_4 выделяют термическую, кристаллохимическую, физическую и химическую стабилизации [51,104].

Термическая стабилизация β-Ca_2SiO_4 возможна путем кратковременного изотермического обжига, когда величина зерна не превышает критический размер зерна. В этом случае двухкальциевый силикат становится устойчив при повторном нагреве до 500, 600, 1000 и 1200 ^oC [51].

Кристаллохимическая стабилизация основана на том, что двухкальциевый силикат способен образовывать твердые растворы с некоторыми примесями. Так, в работе [51] отмечается, что в качестве стабилизаторов могут выступать окислы хрома, ванадия, фосфора, бора, марганца, бария, кальция, мышьяка; ортосиликаты лантана, неодима, иттрия, бария, магния, железа, марганца и др.

Авторы [104] разделяют способ кристаллохимической стабилизации еще на два подвида: 1) боратную, заключающуюся в замещении ионов SiO_4^{4-} на ионы BO_3^{3-} и 2) не боратную, основанную на изоморфном замещении ионов кальция на ионы магния, калия, бария, хрома и марганца, а также ионов SiO_4^{4-} на SO_4^{2-} и PO_4^{3-}.

Оценивая возможность изоморфоного замещения ионов кальция ионами магния, следует отметить результаты исследования Д.В. Лопатина и В.М. Чижовой, которые установили, что по нескольким критериям магний не может выступать в качестве такого стабилизатора [105]. Однако, учитывая возможность образования в системе $CaO – MgO – SiO_2$ монтичеллита ($CaO \cdot$

$MgO{\cdot}SiO_2$) и мервинита ($3CaO \cdot MgO{\cdot}2SiO_2$), окерманита или меллилитов [51], можно считать, что оксид магния является химическим стабилизатором, т.к. он способен исключить образование β-Ca_2SiO_4 [51,104].

Самыми прочными и легковосстановимыми связками железорудного агломерата считаются ферритные связки [106 - 109]. Однако, по механизмам образования и их влиянию на прочность Т.Я. Малышева выделяет три основных группы [93]:

1) Зернистые агрегаты ферритов кальция, которые являются продуктами твердофазных реакций на контакте руды и исходного куска извести. Такие агрегаты оказывают отрицательное влияние на прочность готового агломерата, т.к. по периферии куска извести образуются области совместной кристаллизации гематита, однокальциевого феррита и двухкальциевого силиката β-модификации.

2) Локальные скопления разрозненных пластинчатых кристаллов ферритов в стекле, которые также не способствуют упрочнению агломерата. Причины их негативного влияния обусловлены слабым контактом между зернами новообразований, отсутствии связки между локальными скоплениями ферритов и самим агломератом. А, кроме того, так же, как и в первом случае сохраняются области совместной кристаллизации гематита, однокальциевого феррита и β-Ca_2SiO_4;

3) Пластинчатые и игольчатые кристаллы ферритов кальция, образовавшиеся в результате взаимодействия железосиликатного расплава с новообразованиями гематита. Такие ферриты способствуют заметному повышению прочности агломерата, т.к. образуют прочный каркас.

Повышению прочности агломератов также способствует образование силикоферритов кальция и алюминия (SFCA), по своей структуре схожими с «чистыми» ферритами кальция. Форма их кристаллизации из расплава может быть игольчатая или столбчатая («columnar») и пластинчатая («platy»), причем в работе [110] отмечается, что наиболее желательной связующей фазой являются алюмосиликоферриты морфологии «columnar».

По результатам многих исследований было установлено, что с ростом содержания MgO в агломерате доля ферритов и алюмосиликоферритов в его структуре заметно сокращается [50,53,106, 109,111-116]. Такое явление объясняется способностью магнезии образовывать при контакте с рудной частью тугоплавкий магномагнетит, который ограничивает расплавообразование. Именно по этой причине рудная фаза перестает быть источником железа, необходимого для построения прочной связки [106,109,115,116].

1.2.4 Основные виды магнезиальных добавок, используемых в агломерационном производстве

На начальной стадии исследований влияния MgO на структуру и свойства агломератов (а также на показатели процесса спекания) экспериментальными магнийсодержащими материалами стали доломитизированный известняк и доломит, которые впоследствии получили широкое распространение в мировой практике аглодоменного передела [72,97,111,112,117-124].

Доломит относится к классу карбонатов и описывается химической формулой $CaMg(CO_3)_2$. По генезису и физическим свойствам схож с известняком.

Первые наиболее обстоятельные исследования по установлению влияния оксида магния, входящего в состав доломита, на структуру и свойства агломератов проведены В.А. Утковым [51]. Так, было установлено, что с увеличением содержания MgO в шихте происходит улучшение прочностных показателей агломератов ряда основностей по CaO/SiO_2: 1,5; 2,5; 3,5 и 4,5 как по прочности на сбрасывание, так и по результатам барабанных испытаний. Следует отметить, что выявленная тенденция наблюдается при содержании MgO в агломерате менее 7%. В противном случае магнезиальные агломераты уступают обычным по выходу крупных фракций (более 10 мм) как после сбрасывания, так и после барабанных испытаний, что объясняется склонностью спека к растрескиванию.

Улучшение прочностных показателей агломерата в холодном состоянии при добавлении в состав агломерационной шихты доломита до определенных пределов также подтверждается результатами исследований, представленных в работах [95,123,125]. Однако, более широкий обзор имеющихся литературных данных позволил установить, что влияние MgO, поступающего в составе доломита, не столь однозначно. В работах [111,126,127] отмечается устойчивое ухудшение холодной прочности агломерата с увеличением расхода рассматриваемого магнезиального материала, особенно при высоких основностях по CaO/SiO_2 (от 2,0 и более).

Показатели горячей прочности агломератов с увеличением содержания в них MgO во всех рассмотренных случаях имеют тенденцию к улучшению. Одновременно с этим возрастают температуры размягчения и плавления, но ухудшаются показатели восстановимости [95,111,113, 123,127], что свидетельствует о наличии в структуре агломератов трудновосстановимых и тугоплавких соединений.

Оценивая влияние доломита на показатели процесса спекания, следует сказать, что в работе [125] отмечается рост производительности агломашин, в то время как Е.С. Берсеневым

была получена обратная зависимость, причины возникновения которой объясняются более высоким расходом железорудного концентрата, ухудшающего газопроницаемость слоя [127]. Подобные результаты отмечаются в работе [111].

Спекание магнезиальных агломератов с использованием доломита проводится при более высоких расходах коксика, необходимого для восполнения тепловых затрат на разложение карбонатов [51,127].

Выделяя особенности формирования микроструктуры агломератов, полученных с использованием доломита, следует сказать, что в зависимости от условий спекания MgO может концентрироваться как в составе рудной части, так и в силикатной связке.

По данным работ [96,122] оксид магния присутствует преимущественно в мелкокристаллических зернах магнетита и его количество в связке крайне мало. Однако, по результатам исследования М.С. Быкова установлено, что в случае с доломитом MgO способствует в первую очередь образованию монтичеллита ($CaMgSiO_4$), оливина и пироксенов и лишь в небольших количествах присутствует в магнетите в качестве изоморфных примесей [72]. Подобные выводы делают и авторы работ [36,113], уточняя, что в магнезиальных агломератах связка представлена оливинами твердых растворов монтичеллита и ферромонтичеллита ($CaFeSiO_4$), причем с увеличением содержания оксида магния их состав изменяется в сторону увеличения монтилеллитовой составляющей. Вместе с тем в структуре также увеличивается доля твердых растворов диопсида ($CaMgSi_2O_6$) с геденбергитом ($CaFeSi_2O_6$), относящихся к группе пироксенов.

Несколько иное описание изменений микроструктуры дает В.А. Утков [51]. На примере агломератов основностью $CaO/SiO_2 = 1,5$ он указывает, что в магнезиальном спеке, полученном с использованием доломита, также, как и в обычном присутствует двухкальциевый силикат. Однако, в микрообъемах, где кремнезем соседствует с магнезией, в отсутствии оксида кальция получает развитие мервинит ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$), поэтому количество β-Ca_2SiO_4 уменьшено и распределен он более равномерно. При этом количество стекла в таких агломератах заметно меньше, чем в обычном. По мнению В.А. Уткова все это способствует упрочнению магнезиального агломерата.

Кроме доломита в качестве экспериментального магнийсодержащего материала нередко используется *каустический магнезит* (MgO ч.д.а) [95,96,128,129], который является продуктом обжига природного магнезита ($MgCO_3$).

Г.С. Васильев отмечает [128], что каустический магнезит обладает вяжущими свойствами, оказывающими благоприятное влияние на процессы окомкования аглошихты.

Что касается свойств готового агломерата, то MgO ч.д.а также способствует улучшению его прочностных характеристик, как в холодном, так и в горячем состоянии. Но учитывая, что данный материал отличается повышенной тугоплавкостью, для его расплавления в процессе спекания необходимо обеспечить более высокий расход коксика в сравнении с доломитом [95].

Еще одним отрицательным фактором является то, что в структуре всех исследуемых образцов преобладающими магнийсодержащими фазами являются шпинели - магномагнетит, магнезиоферрит и магнезиовюстит, которые заметно снижают их восстановимость [95,96,128].

По мнению авторов [95] данный материал не подходит для использования в промышленных масштабах.

Большой интерес представляют магнезиальные добавки на основе силикатов магния оливинового и пироксенового составов, которые получили широкое распространение в зарубежной практике аглодоменного передела [50,55,111,115,122,130]. В условиях отечественного производства использование подобных магнезиальных материалов носит преимущественно экспериментальный характер [126,132,133]. Однако, известен опыт производства магнезиальных агломератов с применением дунитов Соловьегорского месторождения в условиях ОАО «Высокогорский ГОК» [23].

Дунит представляет собой магнезиально-железистый силикат, состоящий более чем на 90% из оливина с примесями хромита и описывается химической формулой $(Mg,Fe)_2SiO_4$ [108].

По результатам лабораторных спеканий, проведенных Б.С. Тлеугабуловым, было установлено, что ввод дунита в состав агломерационной шихты способствует росту холодной прочности готового агломерата и производительности установки. Отмечается также резкое улучшение горячей прочности и температурного интервала размягчения спека при увеличении содержания дунита в шихте от 0 до 2% и расходе топлива 4 и 6%. Изменение восстановимости по мнению исследователя не значительное.

Кроме того, в доменной печи исследуемые предварительно восстановленные агломераты отличаются более высокими показателями фильтруемости расплава в сравнении с образцами, полученными с использованием бакальского сидерита и доломита [23].

Подобные выводы были получены индийскими учеными [115]. Длительные исследования свойств магнезиального агломерата, полученного с использованием дунита показали, что увеличение содержания оксида магния в спеке благоприятно сказывается на его прочностных характеристиках как в холодном, так и в горячем состоянии. Сокращается температурный интервал размягчения, а также увеличивается доля фракций более 10 мм и улучшаются показатели спекания - возрастает скорость и удельная производительность агломашины. Одновременно с этим, исследователями отмечается заметное снижение

восстановимости, обусловленное, по их мнению, ухудшением условий расплавообразования и соответственно формированием меньшего числа пор. Однако, во всех случаях в рудной фазе исследуемых агломератов происходит снижение доли гематита и рост количества $MgO \cdot Fe_2O_3$, что может являться наиболее вероятной причиной снижения восстановимости.

Особенности минералогического состава таких агломератов определяются простой основностью и соотношением MgO/SiO_2. Так, при CaO/SiO_2 менее 1,3 и MgO/SiO_2 менее 0,6 в микроструктуре возрастает доля двухкальциевого силиката, а доля ферритов заметно сокращается. Если же MgO/SiO_2 более 0,6 – большее развитие получает силикатная связка оливинового и пироксенового состава, ферриты практически отсутствуют. Увеличение основности более 1,3 способствует образованию стеклофазы, при этом образование ферритов начинается после вытеснения оксида кальция оксидом магния.

Большой интерес представляют результаты исследования Т. Умадеви, проведенного с целью сравнения свойств магнезиальных агломератов, полученных с использованием доломита и дунита [111]. Им, напротив, было зафиксировано ухудшение показателей спекания (удельной производительности и выхода годного) и прочности агломерата в холодном состоянии при увеличении содержания MgO. Снижение прочностных характеристик объясняется уменьшением содержания ферритов в фазовом составе спека. Причем в случае с доломитом рассматриваемые прочностные показатели и производительность агломашины заметно выше, чем с дунитом. Невысокие показатели спекания при использовании дунита обусловлены меньшей длительностью спекания.

В горячем состоянии наблюдался рост прочности при одновременном снижении восстановимости магнезиальных агломератов. Следует отметить, что восстановимость «доломитовых» агломератов несколько выше, чем «дунитовых». Причины роста горячей прочности и снижения степени восстановления исследуемого техногенного сырья заключаются в увеличении содержания магнетита в его структуре.

При описании особенностей микроструктуры опытных образцов Т.Умадеви отмечает, что в «дунитовых» агломератах содержится больше силикатной связки, чем в «доломитовых».

Замена дунита на *пироксенит* в условиях «Tata Steel» позволила получить положительные результаты [55], также, как и в ранее проведенных исследованиях, отраженных в работе [115]. Данный материал отличается более высоким соотношением SiO_2/MgO, однако его свойства схожи со свойствами дунита.

Ш. Рейганом было установлено, что при использовании *талька* ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) в качестве магнийсодержащего компонента агломерационной шихты так же, как и в предыдущих случаях происходит упрочнение железорудного агломерата, причины которого объясняются

снижением в его фазовом составе содержания двухкальциевого силиката [50]. Кроме того, автор отмечает, что MgO в процессе спекания сокращает количество жидкой фазы и тем самым оказывает двоякое влияние на прочностные показатели спека: 1) между частицами образуется непрочная связь, что ведет к разрушению продукта спекания; 2) усадка кристаллизующегося спека получает ограниченное развитие, поэтому в нем возникает меньше внутренних напряжений, и, соответственно, образуется меньше трещин.

Обращаясь к опыту других ученых Ш. Рэйган указывает следующие причины ухудшения прочностных характеристик агломерата при содержании в нем MgO до 4%: 1) формируется силикатная связка, которая выступает в роли концентратора напряжений в спеке; 2) в процессе спекания образуются тугоплавкие соединения, которые приводят к увеличению пористости куска и, соответственно, к снижению его прочности.

Экспериментальными данными автор подтверждает нецелесообразность увеличения расхода талька свыше 7% (обеспечивающего содержание MgO в агломерате 4%), т.к. это ведет к ухудшению прочностных показателей спека в холодном состоянии.

1.2.5 Технологические решения по использованию магнийсодержащих материалов в агломерационном производстве

При разработке технологии спекания магнезиальных агломератов необходимо учитывать факт ограниченного расплавообразования, обусловленного тугоплавкостью оксида магния, а также его способностью переходить в состав рудной фазы и повышать ее температуры плавления.

Анализ литературных данных позволил установить, что получение качественного агломерата с использованием магнийсодержащих руд и концентратов возможно при повышенных основностях (CaO/SiO_2 более 2,0 ед.) [51,68,74-76].

Использование карбонатсодержащих материалов (доломита, магнезита и т.д.) предопределяет работу с повышенным расходом топлива, обусловленного необходимостью тепловых затрат на разложение карбонатов. Исключением могут служить необожженные сидероплезиты, поскольку при их использовании улучшение качественных показателей наблюдается при нормальном содержании углерода в шихте [88-90].

Магнезиальные продукты обжига (обожженный сидеритовый концентрат, каустический магнезит) ввиду своей тугоплавкости также предопределяют работу с повышенным расходом топлива.

Добавки на основе силикатов магния не требуют повышенного теплового уровня процесса спекания, однако высокое содержание кремнезема обуславливает более высокий расход известняка для обеспечения требуемой основности в агломерате [111].

1.3 Выводы

Анализ современного состояния исследований и разработок в области производства магнезиальных агломератов позволил сформулировать следующие выводы:

1) Для шлаков нормальной и повышенной основностей (CaO/SiO_2 = 1,0 – 1,25 ед.) оптимальное содержание MgO составляет 7-12%. Кислые шлаки (CaO/SiO_2 менее 1,0 ед.) обладают благоприятными свойствами при наличии в них 11 - 14% MgO. При этом, во всех случаях оптимальное значение суммарной основности $(CaO+MgO)/SiO_2$ колеблется в пределах 1,30 – 1,45 ед. Поэтому технические решения для получения прочных магнезиальных агломератов необходимо искать в области содержания оксида магния 2 – 4% и суммарной основности $(CaO+MgO)/SiO_2$ 1,75-2,0.

2) Ввиду того, что агломерация, как способ окускования железорудного сырья, обладает относительной гибкостью в управлении процессами расплавообразования, ввод оксида магния в доменную печь наиболее целесообразен в составе железорудного агломерата.

3) Вид магнийсодержащего минерала существенно влияет на металлургические свойства спекаемого агломерата. При этом наиболее перспективными магнийсодержащими флюсами являются силикаты магния. Однако, влияние этих добавок на процесс минералообразования во время спекания агломерата и, соответственно, формирование его прочностных свойств практически не изучено.

Таким образом, полученные выводы обосновывают необходимость исследования влияния вида флюса на свойства и фазовый состав агломерата с целью получения продукта более высокого качества при учете преимуществ и недостатков используемых магнезиальных материалов.

2 Материалы и методы исследования

2.1 Основные материалы для исследования и методы отбора проб

2.1.1 Характеристика шихтовых материалов

При выборе начальных (базовых) условий проведения экспериментов были проанализированы усредненные данные по условиям работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» за период с октября 2009 г. по декабрь 2013 г. (Таблицы А1 – А5, приложение А). На основе проведенного анализа в качестве базового был выбран летний период (май - октябрь) с октября 2010 г. по октябрь 2013 г., что обусловлено шихтовыми условиями работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь».

Выбранный период характеризуется постоянным использованием тонкозернистого концентрата Михайловского ГОКа (МГОК), как более бедного по содержанию железа и пригодного для аглопроизводства в сравнении с концентратом Лебединского ГОКа (ЛебГОК). Концентрат ЛебГОКа широко используется для производства окатышей и горячебрикетированного железа.

В летний период применяется концентрат и аглоруда МГОКа, что является наиболее удобным для условий проведения экспериментов, т. к. возможно варьирование соотношений данных материалов, в то время, как концентрат «Доменный», используемый в зимний период, представляет собой смесь концентрата и аглоруды в соотношении 75:25 %.

С целью решения задачи исследования и максимального приближения к условиям работы агломерационного производства АО «Уральская Сталь» при планировании экспериментов исходили из постоянства соотношения составляющих железорудной смеси (ЖРС) в агломерационной шихте на уровне базового периода, а основность агломерата и содержание магнезии регулировали расходом известняка и магнийсодержащего флюса (аглоруда БРУ, (т.н. бакальский сидерит) и серпентинитомагнезит). При этом, для обеспечения стабильных условий проведения опытов, состав экспериментальной шихты отличался от базовой по следующим параметрам:

- из состава опытной шихты были исключены: отсев брикетов, окалина, металлоконцентрат (МК 05), доменный присад, представляющий собой продукт магнитной сепарации металлургических шлаков, шлам КОШ и колошниковая пыль с целью минимизации числа факторов, не поддающихся контролю.

- известь заменена известняком в связи со сложностью ее использования при проведении лабораторных экспериментов и непостоянством степени ее обжига;

- в качестве отсева агломерата и окатышей при проведении опытов использовали возврат;

- в качестве возврата использовался измельченный до крупности 0-5 мм агломерат от предыдущих опытов;

- При подготовке агломерационной шихты производился отсев крупных фракций аглоруд и возврата (более 10 мм), коксика и известняка (более 3 мм), что снижало влияние нестабильности гранулометрического состава компонентов на результаты окомкования.

До начала проведения исследования экспериментальным путем определяли расход коксика, обеспечивающий получение в опытном агломерате содержания FeO на уровне 10-12 %, при котором достигается сочетание достаточно высокой восстановимости, прочности агломерата и теплового уровня процесса.

Таким образом, при планировании эксперимента воспроизводились условия работы агломерационного производства АО «Уральская Сталь». Эффективность применения различных магнезиальных добавок изучали сравнением результатов опытных спеканий.

Химический состав основных компонентов шихты, используемых при проведении экспериментов, представлен в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Химический состав основных компонентов экспериментальной аглошихты

Наименование вида сырья	Химический состав, %										
	Fe	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	MnO	S	P_2O_5	ппп
Аглоруда Михайловская	53,10	8,33	66,6	14,8	1,73	1,27	0,54	0,056	0,42	0,059	4,79
Концентрат МихГОК	64,60	25,64	63,8	8,5	0,79	0,38	0,68	0,036	0,013	0,059	
отсев агломерата (возврат)	Определялся по результатам предыдущих опытов										
Известняк	1,3	0,02	1,84	0,9	53,8	0,19	0,65	0	0,012	0,046	42,05
Известь	1,64	0,00	2,34	1,11	75,67	0,25	0,80	0,00	0,018	0,06	20,41
Твердое топливо											
коксовая мелочь: доменная	Углерод – 84 %				Зола - 13,0 %			Сера - 0,5 %			
Зола коксика	8,51		12,16	46	7,4	15	3,15	0,72	1,36		

Возможность использования серпентинитомагнезитов в аглопроизводстве предварительно оценивалась на основе сравнительного анализа его химического состава с химическим составом бакальского сидерита (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Химический состав магнийсодержащих материалов

Материал	Химический состав (по массе),%								
	$Fe_{общ}$	FeO	Fe_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	MnO	S+P	п.п.п
Бакальский сидерит	28-30 29,5	34-38 34,42	5-0,5 5,15	9-13 9,31	3,5-5 4,20	2,5 -11 10,50	1-2 0,93	0,15-0,35 0,23	33-36 35,53
Серпентинитомагнезит	4-7 7,8	5-8 9,6		35-40 33,0	0,05-1,2 1,1	36-40 33,3	0-0,15 0,12	0,03-0,05 0,032	13-16 15,1

Примечание - в числителе общий состав, в знаменателе – используемый при проведении экспериментов.

Из представленных данных видно, что серпентинитомагнезит отличается высоким содержанием магнезии, большей чистотой по содержанию вредных примесей и значительно меньшими потерями при прокаливании, в сравнении с бакальским сидеритом. Однако, он также обладает высоким содержанием кремнезема, что ведет к снижению содержания железа в агломерате [126].

2.1.2 Методы отбора проб

Отбор проб для проведения химического анализа железорудных материалов (руд, концентрата и готового агломерата) производился по ГОСТ 15054-80 «Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги».

Отбор проб флюсующих и добавочных материалов (известняка, серпентинитомагнезита) осуществлялся согласно ГОСТ 32520-2013 «Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Общие требования к методам химического анализа».

Методика отбора проб коксика, используемого в процессе спекания, также соответствовала требованиям ГОСТ 32520-2013 «Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Общие требования к методам химического анализа».

Для определения минералогического состава и восстановимости опытного агломерата отбирались пробы (фр. 10-20 мм) после испытаний агломерата на прочность по ГОСТ 25471-82 «Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения прочности на сбрасывание».

2.2 Основные методы исследования

2.2.1 Химический анализ

Порядок действий при подготовке материалов к анализу (после стадии отбора проб) был следующим: исходные компоненты агломерационной шихты предварительно высушивались в сушильном шкафу при температуре 90 – 100 ^{o}C в течение двух часов. Сушка проб готового агломерата не проводилась. Затем высушенные материалы подвергались сначала дроблению на лабораторных щековых дробилках, а затем измельчению на вибрационном истирателе. После стадии измельчения производился рассев материала для выделения фракции крупностью не более 0,016 мм массой 50-70 г.

Химический анализ шихтовых материалов, традиционно используемых на АО «Уральская Сталь», а также опытного агломерата проводился в аглодоменной лаборатории ЦЛК.

Содержание кальция, кремния, железа, а также его оксида FeO определялось химическими методами по ГОСТ 23581.15-81 (с изменением 1), ГОСТ 23581.16-81 (с изменением 1), ГОСТ 23581.18-81 (с изменением 1, неполное). Содержание остальных элементов устанавливалось с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра модели ARL 9800 (рисунок 2.1).

Принцип действия спектрометра основан на принципе излучения атомами присутствующих в пробе химических элементов вторичного характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого первичным излучением рентгеновской трубки. Характеристическое рентгеновское излучение с определенной длиной волны классифицируется в системе кристаллов и детекторов с последующей регистрацией по интенсивности для каждого элемента.



Рисунок 2.1 - Спектрометр ARL 9800

Химический состав экспериментального материала (серпентинитомагнезита) и контрольные пробы агломерата определялись атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой спектральным методом (АЭС-ИСП) в химической лаборатории НОЦ «Инновационные металлургические технологии» НИТУ МИСиС. Анализ изучаемых объектов проводится на спектрометре iCAP 6300 фирмы «Thermo Electron Corporaition» (США) с радиальным наблюдением плазмы. Метод основан на переведении навески анализируемой пробы в раствор, распылении раствора в высокочастотную индуктивно-связанную плазму для возбуждения спектра пробы с последующим измерением интенсивностей аналитических линий элементов и определении их содержания по градуировочным характеристикам.

Для определения железа, калия, кальция, магния и натрия применяется кислотное растворение шлака. Для определения алюминия и кремния применяется щелочное сплавление шлака в лабораторной микроволновой системе MARS 6.

2.2.2 Лабораторные спекания агломерата

В работе проведено три серии экспериментов с использованием в качестве магнезиальных добавок аглоруды БРУ (применяемая технология) и серпентинитомагнезита

(опытная технология).

Комплекс лабораторного оборудования состоит из трех основных узлов:

- узел подготовки шихты к спеканию;

- узел агломерации;

- комплекс оборудования для механических испытаний агломерата.

Узел подготовки шихты включает весоизмерительные устройства для дозирования компонентов шихты; сушильную печь для определения влажности шихты; лабораторный барабанный окомкователь для смешения, окомкования и увлажнения шихты; устройство тонкого распыления воды; комплект сит с отверстиями 10, 5, 3 и 1 мм для определения динамики процесса окомкования.

Лабораторный барабанный окомкователь представляет собой цилиндрический барабан внутренним диаметром 0,6 м и длиной 1,2 м, футерованный изнутри резиной, установленный под углом наклона 0°, имеющий две продольные внутренние полки, торцевые борта высотой 150 мм и привод вращения с регулировкой скорости (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Внешний вид лабораторного барабанного окомкователя

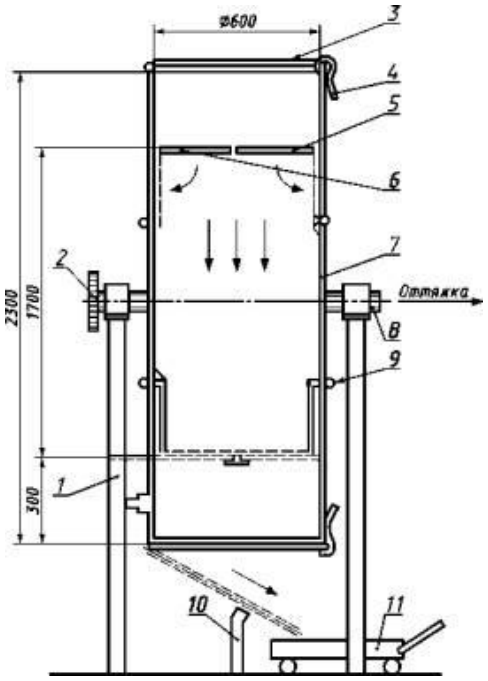
Узел агломерации представляет собой чашевую агломерационную установку периодического действия с площадью колосниковой решетки 346 $см^2$ с комплексом контрольно-измерительной и регулирующей аппаратуры. Спекательная чаша представляет собой стальную трубу диаметром 210 мм и высотой 375 мм. Вакуумный насос агломерационной установки обеспечивает разрежение под колосниковой решеткой до 10 кПа.

Установка оборудована контрольно-измерительной аппаратурой, обеспечивающей постоянную фиксацию температуры отходящих газов и разрежение в вакуум-камере (рисунок 2.3).



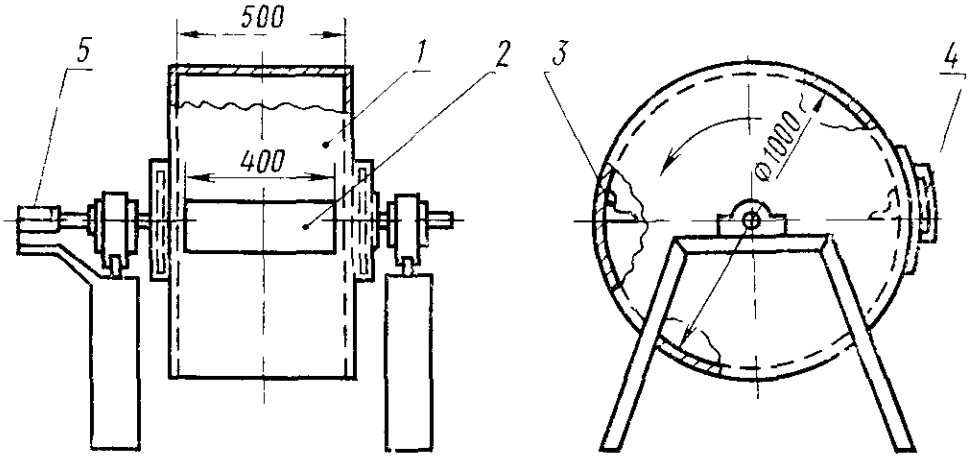
Рисунок 2.3 – Внешний вид лабораторного узла агломерации

Комплекс оборудования для испытания агломерата состоит из установки для сбрасывания агломерата с высоты 1,8 м (рисунок 2.4), комплекта сит с отверстиями 40, 20, 10, 5 и 0,5 мм для определения ситового состава агломерата до и после механических испытаний; барабана для определения прочностных свойств агломерата по ГОСТ 15137-77 «Руды железные и марганцевые, агломераты и окатыши. Определение прочности во вращающемся барабане» (рисунок 2.5).



1 - система фиксирования в вертикальном положении; 2- приводная система; 3 - сбрасывающая плита; 4- закрепляющее устройство; 5 - фиксированная дверца; 6 - замок дверцы; 7 - кожух; 8- оттяжка; 9 - защелка; 10 - ограничитель ссыпания; 11 – контейнер.

Рисунок 2.4 – Устройство для испытания прочности на сбрасывание руд и агломератов



1- барабан, 2 – загрузочный люк, 3- уголки, 4 – крышка люка, 5 – счетчик оборотов

Рисунок 2.5 - барабан для определения прочности железорудных и марганцевых материалов

Опытные спекания проводились в следующей последовательности:

1) Дозировка компонентов шихты в массовых соотношениях, обеспечивающих получение агломерата заданного химического состава.

2) Перемешивание компонентов шихты, увлажнение и окомкование аглошихты в

барабанном окомкователе диаметром 600 мм, длиной 1200 мм. Отбор проб аглошихты с целью оценки гранулометрического состава.

3) Загрузка на колосниковую решетку аглочаши слоя постели толщиной 40-50 мм (2 кг возврата крупностью 5-10 мм).

4) Загрузка агломерационной шихты.

5) Зажигание коксика верхнего слоя аглошихты и спекание агломерата.

6) Охлаждение аглоспека в аглочаше в вакуумном режиме.

7) Выгрузка аглоспека и проведение механических испытаний агломерата.

С целью максимального приближения режима движения сыпучего материала в лабораторном окомкователе к промышленным условиям и с учетом производительности системы увлажнения, при проведении экспериментов использовался режим окомкования, характеризующийся частотой вращения 9 об/мин и продолжительностью обработки 12 мин. При наличии двух полок в лабораторном окомкователе такие параметры обеспечивают движение сыпучего материала в режиме переката, а производительность увлажняющей системы позволяет довести влажность аглошихты до оптимальной за 8 минут (со 2 по 10 минуту от начала обработки). Режим увлажнения регулировался с учетом принятой продолжительности смешивания и окомкования с целью максимального приближения к промышленным условиям:

- увлажнение при смешивании проводилось в течение 1-2 мин от начала обработки в окомкователе до влажности 3-4%;

- увлажнение аглошихты до оптимальной влажности при окомковании проводилось в течение 2-10 мин от начала обработки в окомкователе.

Интенсивность подачи воды в процессе смешивания и увлажнения контролировалась по ее расходу с целью достижения требуемой влажности аглошихты, при этом стремились к максимальной повторяемости условий увлажнения в проводимых опытах. Подача воды осуществлялась пневматической форсункой, обеспечивающей ее тонкое распыление равномерно по длине барабана, что позволяло минимизировать образования крупных комков (15-30 мм) из одного концентрата и исключало неравномерное распределение воды в объеме шихты.

Для оценки эффективности окомкования аглошихты, проводимом в барабанном окомкователе, проводился отбор проб массой 3-4 кг с последующим рассевом на фракции более 10, 10-5, 5-3, 3-1 и 1-0 мм. Отбор проб проводился во время остановки окомкователя мерным совком ($V = 500$ см^3) в 4-х точках (равноудаленных друг от друга) по длине барабана.

Подготовленная к спеканию агломерационная шихта загружалась в аглочашу, куда предварительно укладывался слой постели высотой 40-50 мм. После включения контрольно-измерительной аппаратуры, производили запуск вакуумного насоса, создающего разрежение под колосниковой решеткой, и осуществляли зажигание коксика верхнего слоя агломерационной шихты в течение 1-1,5 мин. В процессе спекания фиксировались основные параметры аглопроцесса:

- высота спекаемого слоя, мм;

- разрежение в вакуум-камере, кПа;

- величина усадки аглошихты, мм;

- продолжительность спекания от начала зажигания до момента достижения максимальной температуры в вакуум-камере, мин.

По завершению аглопроцесса и охлаждению спека до 100°С, полученный агломерат выгружался из аглочаши и далее производились следующие действия:

- определение массы аглоспека, кг;

- рассев на фракции 0-5 и более 5 мм и определение выхода агломерата из аглоспека по доле фракции более 5 мм;

- проведение механических испытаний;

- отбор проб агломерата для определения химического и минералогического составов опытного агломерата и восстановимости.

По завершению каждого опыта, кроме указанных выше параметров, рассчитывались показатели аглопроцесса:

- скорость спекания ω, мм/мин;

- удельная производительность по годному агломерату, т/($м^2$·ч).

Для исключения систематических ошибок при выполнении исследования каждый опыт проводился не менее трех раз с целью достижения воспроизводимости результатов эксперимента (по критерию Кохрена) с уровнем значимости не менее 95%. При таком подходе к проведению эксперимента, можно считать полученные данные однородными, не содержащими грубых ошибок, а сами опыты – проведенными в статистически равных условиях.

2.2.3 Методы определения прочности агломерата

Оценка механической прочности агломерата осуществлялась по следующему алгоритму:

1) Определение прочности агломерата на сбрасывание в соответствии с ГОСТ 25471-82 «Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения прочности на сбрасывание», которое заключается в трехкратном сбрасывании аглоспека крупностью более 5 мм с высоты 1,8 м с последующим определением гранулометрического состава агломерата (содержание фракций 0-5, 5-10, 10-20, 20-40 и более 40 мм) и выхода годного агломерата (по доле фракции более 5 мм после сбрасывания);

2) Определение прочности агломерата на удар и истирание в соответствии с ГОСТ 15137-77 «Руды железные и марганцевые, агломераты и окатыши. Метод определения прочности во вращающемся барабане». Данный метод исследования включает в себя:

- отбор пробы годного агломерата после сбрасывания (крупностью 5-40 мм и массой 15 кг). С учетом размеров лабораторной аглочаши и выхода годного агломерата (менее 80%), проба агломерата для испытаний на механическую прочность отбиралась по результатам двух спеканий;

- загрузку ее во вращающийся барабан диаметром 1000 мм и длиной 500 мм, на внутренней поверхности которого приварены два равноотстоящих уголка (рисунок 2.5).

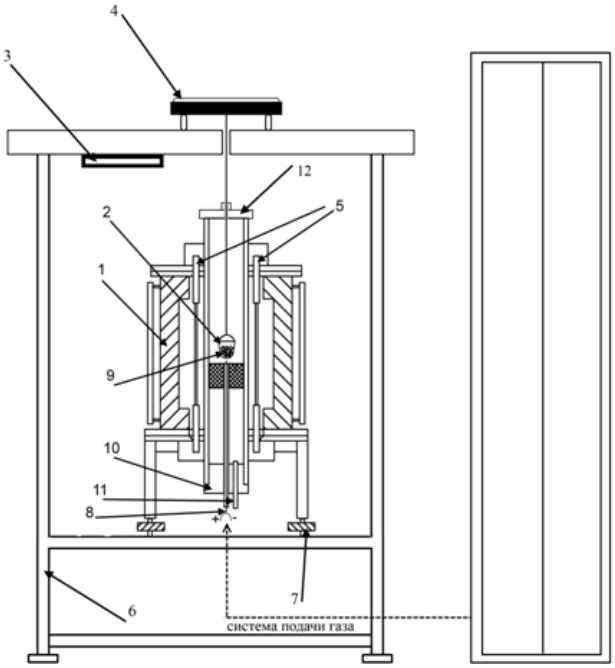
- запуск барабана со скоростью вращения 25 об./мин. Продолжительность проведения испытания – 8 мин.

- выгрузку пробы с последующим ее рассевом на фракции более 5 мм и менее 0,5 мм, взвешиванием и расчетом полученных результатов по ГОСТ 15137-77.

3) Определение прочности агломерата при восстановлении (RDI) по ГОСТ 27446-87 «Метод определения прочности после статического восстановления при низких температурах». Данный метод основан на нагреве в восстановительной атмосфере проб агломерата с последующей их обработкой во вращающемся барабане и рассевом на фракции разной крупности (более 10 мм, 5-10 мм и менее 0,5 мм).

2.2.4 Восстановимость агломератов

Восстановимость опытных агломератов определялась по внутренней методике НИТУ «МИСиС» на установке непрерывного взвешивания (рисунок 2.6).



1 – силитовая печь; 2 – корзинка; 3 – вентилятор охлаждения столика; 4 – электронные весы; 5 - нагреватели; 6 – подставка; 7 – регулировочные винты; 8 – термопара; 9 – образец; 10 – заглушка; 11 – штуцер; 12 – крышка

Рисунок 2.6 - Установка для определения восстановимости железорудных материалов

В печь, нагретую до температуры 810 ^{o}C, подается азот. Исследуемый образец помещается в корзинку 2 (рисунок 2.6) и подвешивается в печи с последующей выдержкой его в потоке азота до момента установления постоянной массы. После этого подача азота заменяется на подачу водорода.

Убыль массы образца фиксируется с помощью аналитических электронных весов: первые 5 минут через каждую минуту, последующие 35 минут – через каждые три.

После окончания опыта печь продувается азотом, подача водорода прекращается и образец извлекается.

На основе полученных замеров производятся дополнительные расчеты, позволяющие определить скорость и степень восстановления образца.

2.2.5 Термический анализ

При проведении термогравиметрических исследований использовался прибор STA 409 (фирма NETZSCH). Данная модель позволяет одновременно проводить термогравиметрию (ТГ) и дифференциальный калориметрический анализ (ДСК).

Особенностью прибора является вертикальное расположение держателя образца, что позволяет контролировать конвекцию газов и увеличивает устойчивость держателя образца. Предел измерения массы на приборе составляет 20 г с учетом массы тигля. Температурный диапазон печи от 25 ^{o}C до 1450 ^{o}C. Максимальная рабочая температура 1400 ^{o}C. Максимально возможная скорость нагрева 50 ^{o}C/мин, рекомендуемые скорости нагрева не более -30^{o}C/мин. Атмосфера проведения эксперимента - воздух (максимальная окислительная атмосфера), или инертный газ (аргон, азот). При работе на приборе STA 409 PC использовали алундовые тигли.

Калибровку термоанализатора по температуре и чувствительности проводили по температуре плавления алюминия марки А999 (658^{o} С) в соответствии с ISO 11357-1:2009 Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 1: General principles. При калибровке по температуре за температуру плавления вещества принимали температуру начала пика (T_{os}).

Для определения теплоты процессов по площади пика ДТА калибровку проводили измерением площади пика плавления для выбранного в качестве стандарта алюминия А999 и вычисляли средние энтальпии фазового перехода. Полученные величины использовали для построения калибровочной кривой. Базовая линия моделировалась по образцу сравнения Al_2O_3 с учетом температурной зависимости теплоемкости. Обработка результатов термогравиметрического анализа проводилась по известным методикам [134,135].

Целью термогравиметрического анализа было, в основном, определение в каком виде магнийсодержащая добавка попадает в зону высоких температур при агломерации.

Температурный интервал, в котором проводилось исследование - 100 – 1200 ^{o}C, скорость нагрева 20 ^{o}C/мин, среды: нейтральная и окислительная. Ниже дано описание полученных результатов, которые также отражены в работах [80,136].

Основным рудообразующим минералом бакальского сидерита является сидероплезит, который представляет собой изоморфную смесь карбонатов железа, магния и марганца ($(Mg,Mn,Fe)CO_3$) и его доля в руде составляет 75-80%. Остальные 20-25% представлены пустой породой - доломитом, силикатами в виде сланцев, кварца, опала и др. Также присутствуют гидроксиды железа (менее 1%) и пирит (менее 0,1%) [136, 86].

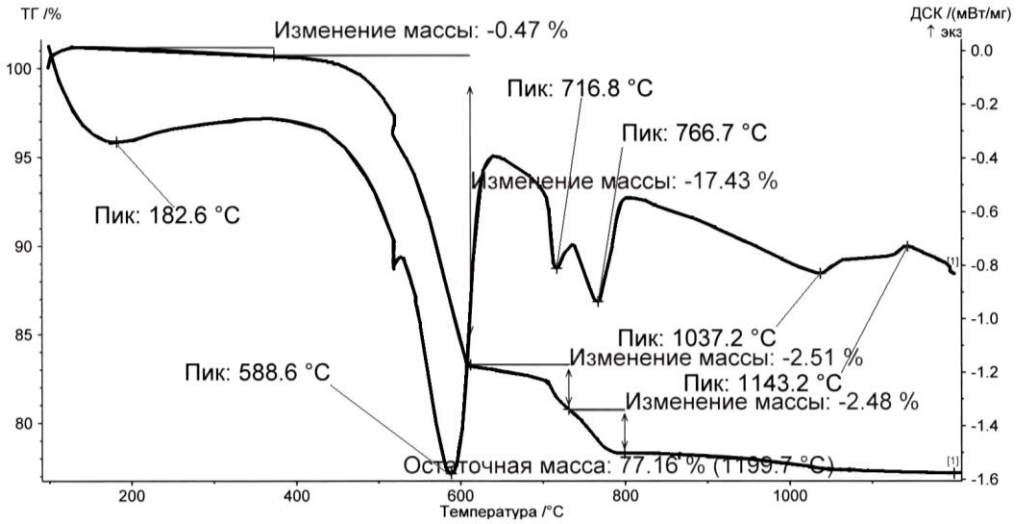
Так как содержание оксида марганца в исследуемом сидероплезите менее 1%, в дальнейшем оно будет отнесено к содержанию железа.

Термограммы, отображающие его поведение, приведены на рисунке 2.7.

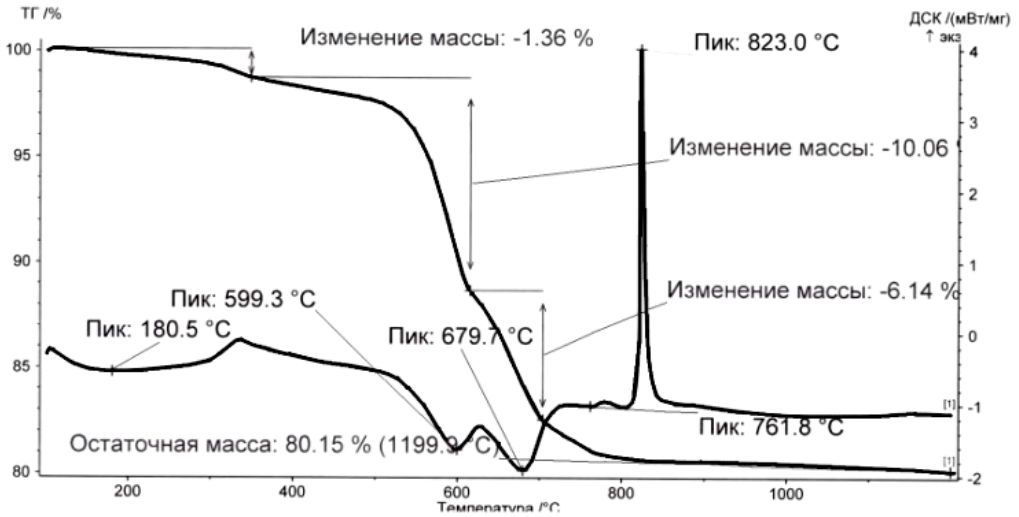
Из представленных данных видно, что самые первые эндотермические эффекты с пиками 183 ^{o}C и 189 ^{o}C, сопровождающиеся незначительной потерей массы образца (0,47%), связаны с испарением гигроскопической влаги материала.

Дальнейшая убыль массы (17,43% и 16,34%, соответственно) обусловлена процессами диссоциации.

В нейтральной среде (рисунок 2.7,а) диссоциация изоморфных карбонатов (Fe,Mg,Mn)CO_3 начинается при температуре около 400 ^{o}C, достигает пика в точке 589 ^{o}C, и завершается реакциями образования магнезиовюстита, магномагнетита и магнезиоферрита [136] при температурах 600 – 650 ^{o}C.



а)



б)

Рисунок 2.7 - Поведение бакальского сидерита при нагреве в нейтральной (а) и окислительной (б) средах

В условиях низкого парциального давления кислорода (нейтральная среда) разложение карбоната $(Fe,Mg,)CO_3$ идет по схеме:

$$(Fe,Mg,)CO_3 \rightarrow (Fe,Mg,)O + CO_2 \qquad (2.1)$$

В окислительной атмосфере (рисунок 2.7, б) разложение карбонатов «растягивается» в широком температурном интервале от 287 до 670 ^oC с заметно меньшей амплитудой эндотермических эффектов. Это объясняется тем, что одновременно с диссоциацией, протекающей по тому же механизму, что и в нейтральной среде, протекают процессы окисления железа и марганца. В этом случае наиболее вероятна диссоциация Бакальского сидерита по схеме:

$$(Fe,Mg)CO_3 \rightarrow (Fe,Mg)_3O_4 + CO_2 + CO \qquad (2.2)$$

То есть в процессе разложения сидерита образуется магномагнетит (твердый раствор магния в магнетите, частью которого является стехиометрическое соединение – магнезиоферрит $MgFe_2O_4$). Данная схема согласуется с результатами работ [137 - 141].

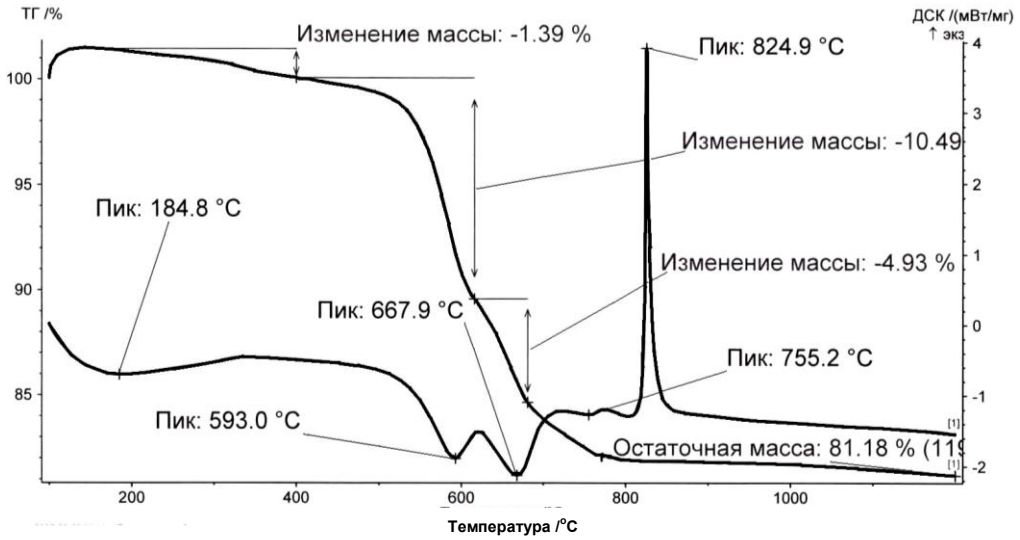
Дальнейшее понижение массы образца в интервале температур 710 – 770°С в нейтральной и 770 – 820°С в окислительной атмосферах связано с разложением магнезита $MgCO_3$ и твердого раствора $(Ca,Mg,Fe)CO_3$ на основе брейнерита [134].

Таким образом, выше температуры 850°С магнийсодержащие минералы Бакальской аглоруды представлены в основном твердыми растворами на основе магнезиоферрита $MgFe_2O_4$ и твердым раствором железа в оксиде марганца с ориентировочным соотношением минералов 8:2.

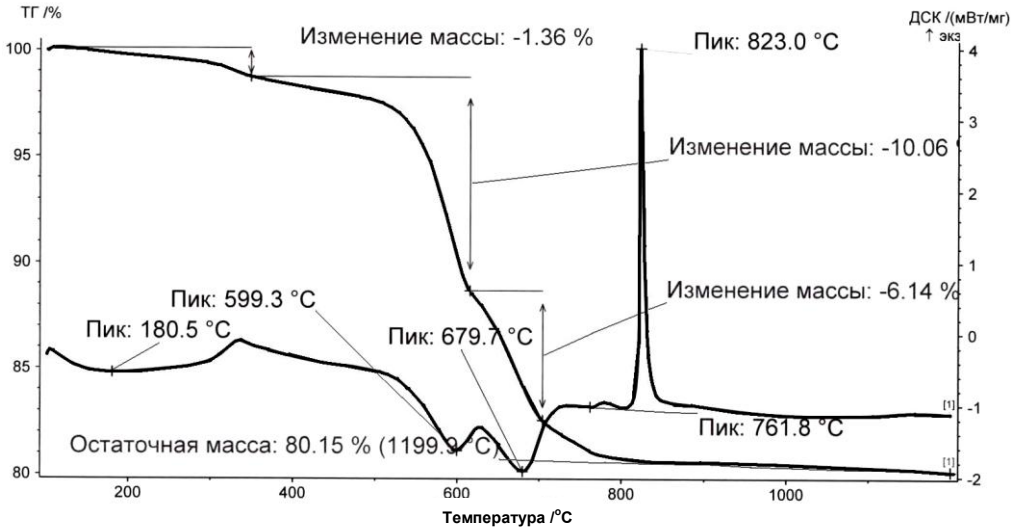
При температурах выше 1040 °С в обоих случаях начинается плавление образовавшихся силикатных фаз пустой породы [138]. Кроме того, в нейтральной среде при температуре 1143 °С отмечается небольшой экзотермический пик, связанный, скорее всего, с образованием ферритов кальция.

Серпентинитомагнезит Халиловского месторождения по своему минералогическому составу включает в себя рудообразующий минерал серпентин ($Mg_6[Si_4O_{10}(OH)_2]OH_6$), доля которого в руде составляет 55-90%, при этом серпентинитовые минералы представлены волокнистым хризотилом ($Mg_6[Si_2O_5](OH)_8$), и слоистым лизардитом ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) в соотношении близком к 2:1. Сопутствующими являются карбонаты – доломит (10-14%) и магнезит (5-40%) [142, 143].

Поведение серпентинитомагнезита при нагреве отображено на термограммах (рисунок 2.8).



а)



б)

Рисунок 2.8 - Поведение халиловского серпентинитомагнезита при нагреве в нейтральной (а) и окислительной (б) средах

Первые эффекты, наблюдающиеся в интервале от 100 до 350^{o}C так же, как и в случае с бакальским сидеритом обусловлены удалением гигроскопической влаги материала.

При температурах 550 – 700 ^{o}C протекает одновременно несколько процессов, требующих затрат тепла: диссоциация карбонатов магния и кальция, выделение из структуры серпентина группы [OH] и разрушение его кристаллической решетки (аморфизация). Несмотря на такое большое число одновременных энергозатратных процессов, отмеченные эффекты имеют относительно небольшую амплитуду, соразмерную с амплитудой разложения изоморфных карбонатов сидерита в нейтральной среде. По расчетным данным теплота, расходуемая на разложение сидерита, составляет около 1029 кДж/кг, а для комплекса процессов при нагреве серпентинитомагнезита - 1039 кДж/кг. То есть, в области нагрева до температур 700 ^{o}C в тепловом отношении поведение этих материалов идентично. Следует также отметить, что в результате длительного истирания материала эндотермический эффект дегидратации заметно уменьшается, что объясняется увеличением реакционной поверхности материала, а также возможным изменением энергии связей, облегчающим удаление группы [OH] из структуры серпентина [144].

На следующем этапе нагрева отмечаются незначительные эндотермические эффекты с «пиковыми» значениями 755 и 762 ^{o}C, обусловленные разрушением метастабильных фаз, образующихся при дегидратации минерала и удалением остаточных гидроксильных групп [145,146]. При этом с ростом температур до 800 ^{o}C, наблюдается также небольшой положительный тепловой эффект, связанный, по всей видимости, с образованием оливинов из

продуктов разрушения кристаллической решетки серпентина, что согласуется с результатами работ [144, 147].

При температурах $810 - 850\ ^{o}C$ происходит образование кристаллических структур форстерита (Mg_2SiO_4) и энстантита ($MgSiO_3$) из аморфных с выделением значительного количества тепла [144-147]. По расчетным данным этот тепловой эффект составляет 750 кДж/кг.

В общем виде разложение серпентина идет по схеме:

$$Mg_6[Si_4O_{10}(OH)_2]OH_6 \rightarrow (Mg_2SiO_4 + MgSiO_3)_{аморфный} \rightarrow \rightarrow (Mg_2SiO_4 + MgSiO_3)_{кристаллический} + H_2O \quad (2.3)$$

Сравнительный анализ состава и свойств исследуемых материалов позволил выявить следующее: в зоне высоких температур при формировании расплава бакальская аглоруда вносит магний в виде в виде магнезиоферрита и оксида магния с ориентировочным соотношением 8:2. Серпентиномагнезиит в зоне высоких температур превращается в смесь форстерита, энстантита и оксида магния с ориентировочным соотношением 6:6:5.

2.2.6 Оптическая микроскопия

Предварительная оценка минералогического состава агломератов проводилась методами оптической микроскопии на металлографическом инвертированном микроскопе МЕТАМ-ЛВ-41 (рисунок 2.9) в отраженном свете.



2.9 – Внешний вид металлографического инвертированного микроскопа МЕТАМ-ЛВ-41

Подготовка полированных шлифов (аншлифов) к исследованию включала в себя несколько стадий:

1) Предварительный осмотр и распиловка образца;

2) Шлифовка подготовленной поверхности;

3) Полировка образца.

На стадии предварительного осмотра отбирались образцы, имеющие однородную текстуру. Не допускалось присутствие в макроструктуре агломерата трещин, инородных включений и включений не прореагировавшего известняка, а также гранул, не расплавившихся в процессе спекания.

После стадии отбора образцы подвергались сначала цементации (с использованием эпоксидной смолы) с целью предотвращения выкрашивания минеральных частиц при обработке, а затем распиловке для получения на нем поверхности требуемого размера.

Грубая шлифовка производилась с целью удаления крупных запилов, явных неровностей поверхности до получения ровной плоскости. Тонкая шлифовка позволяет придать аншлифу зеркальный блеск, необходимый для работы с образцом в отраженном свете, но с небольшими царапинами, заметными при проверке под микроскопом.

Полировка является заключительным этапом подготовки аншлифа. На этой стадии с поверхности образца удалялись дефекты, оставшиеся после тонкой шлифовки.

Оптическая микроскопия использовалась в основном для качественного анализа микроструктуры и выбора полей для последующего исследования на сканирующем электронном микроскопе.

2.2.7 Сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ

Рентгеноспектральный анализ исследуемых шлифов выполнен в ЦКП «Геоаналитик» ФГБУН Институт геологии и геохимии им. А.Н. ЗаварицкогоУрО РАН на электронном сканирующем микроскопе JSM-6390LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – Внешний вид электронного сканирующего микроскопа JSM-6390LV (JEOL)

Анализы осуществлялись с ускоряющим напряжением 20 кВ, время регистрации импульсов 30 сек. Результаты анализов нормированы на 100%.

Поверхности аншлифов, ранее подготовленных для исследования методами оптической микроскопии, перед помещением в камеру сканирующего микроскопа подвергались углеродному напылению.

3 Термодинамическое моделирование минералогического состава агломерата в зависимости от минерального вида флюса

Расчеты равновесия термодинамических систем позволяют определить возможность получения определенных веществ, ориентировочное их количество, а также возможные изменения в процессах нагрева или охлаждения.

Моделирование охлаждения агломерата, аналогичного по химическому составу с экспериментальными образцами, проведено с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.1, выполняющего расчёт равновесных составов и количеств образующихся продуктов на основе представлений о металлургических расплавах и минералах как о совершенных ассоциированных растворах [148,149] по алгоритму минимизации энергии Гиббса.

В качестве флюса в модели использовались минералы сидерит $(FeMg)0.5O_3$ и серпентинит $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Минерал $(FeMg)0.5O_3$ моделировал добавление в шихту агломерата бакальской аглоруды, а минерал $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ - добавление серпентиномагнезита. Расчет производился на 1000 кг агломерата с учетом того, что расход воздуха составлял в среднем 0,6 кг/кг агломерата [45]. В качестве модели исходной шихты во всех расчетах использовалась смесь следующего химического состава: SiO_2=9,45%; CaO=14,20%; FeO=12,18%; Fe_2O_3=61,42%, в которую вводили магнезиальный флюс в количестве 2, 4 и 6% MgO, что соответствовало содержанию основных компонентов экспериментальной агломерационной шихты. В моделировании учитывались следующие химические элементы: Fe, Ca, Si, Mg, O и их соединения: Fe_2O_3, $CaCO_3$, SiO_2, $CaO{\cdot}Fe_2O_3$, $CaSiO_3$, $MgSiO_3$, $MgFe_2O_4$, $2CaO{\cdot}SiO_2$, $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, $3CaO{\cdot}2SiO_2$, $CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$, $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$, MgO, $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$, Fe_3O_4, CaO, Mg_2SiO_4, FeO, $(CaFe)_{0.5}SiO_3$, CaO·MgO, FeO·MgO,$FeSiO_3$, $FeO{\cdot}SiO_2$, $(FeMg)_{0.5}CO_3$, $2FeO{\cdot}SiO_2$, ,Fe_3O_4, Fe_2O_3, $2CaO{\cdot}SiO_2$, $CaO{\cdot}Fe_2O_3$, $CaSiO_3$, FeO, $3CaO{\cdot}2SiO_2$, MgO, $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$, $MgFe_2O_4$, $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$, CaO, FeO·MgO, $(CaFe)_{0.5}SiO_3$,SiO_2,$MgSiO_3$, CaO·MgO,Mg_2SiO_4, $FeSiO_3$, $CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$, $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, $2FeO{\cdot}SiO_2$, $FeO{\cdot}SiO_2$.

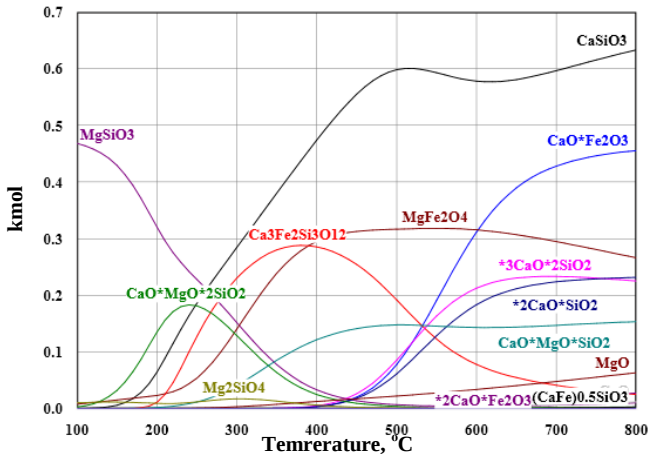
Процесс агломерации моделировался следующим образом: нагрев исходной шихты до 800°С осуществлялся в среде агломерационного газа, соответствующего типичному составу отходящих из слоя газов: N_2 – 79% , CO_2 – 16%, O_2 – 5%, далее нагрев до 1300°С в восстановительной среде (N_2 – 79% , CO_2 – 16%, CO – 5%), а затем охлаждение до 100°С на воздухе (N_2 – 79%, O_2 – 21%). При этом для расчета равновесного состава фаз в восстановительной газовой фазе исходным минеральным составом являлся состав, полученный

расчетом при предыдущем составе газа и температуре 800^{o}C; исходным минеральным составом для расчета равновесия фаз при охлаждении являлся состав, полученный при 1300^{o}C в восстановительной среде.

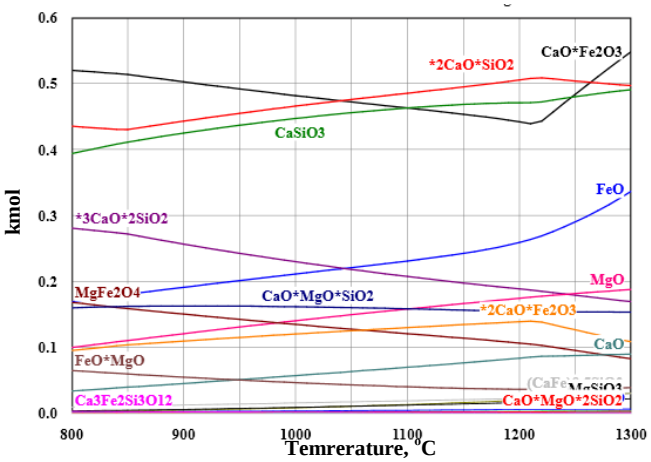
В расчётах учитывали термодинамические свойства тех соединений, образование которых превышало 0,01 мольную долю, с учетом того, что они с высокой долей вероятности встречаются в агломератах железных руд [44]. Анализу подлежали процессы образования минералов, формирующих связку агломерата, как силикатных так и ферритных фаз.

3.1 Термодинамическое моделирование минералогического состава агломерата при офлюсовании магнийсодержащими минералами

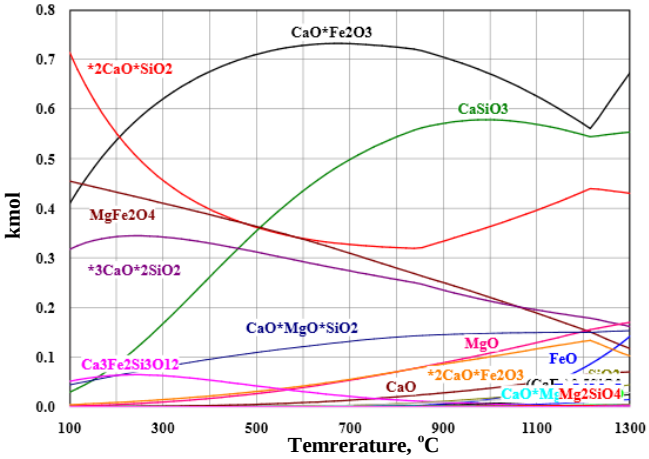
Термодинамическое равновесие фаз, образующих связку между рудными зернами агломерата модельного состава с 2% MgO при внесении флюса в виде магнезиального сидерита (FeMg)0.5O_3, согласно ранее описанным этапам нагрева и охлаждения представлены на рисунке 3.1. На рисунке 3.2 представлено термодинамическое равновесие фаз, образующих связку между рудными зернами агломерата модельного состава с 2% MgO в виде серпентинита $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Основность CaO/SiO_2 модельной смеси составляла 1.5 д.е.



а)

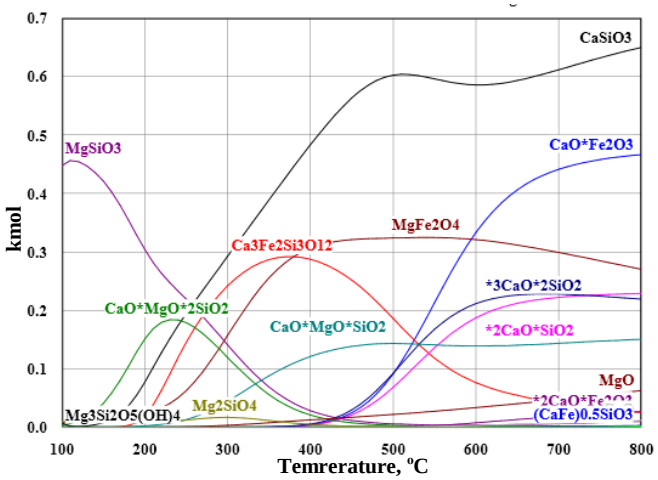


б)

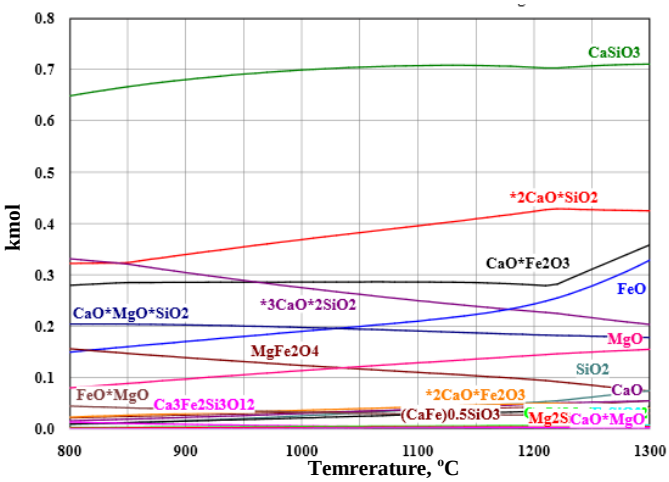


в)

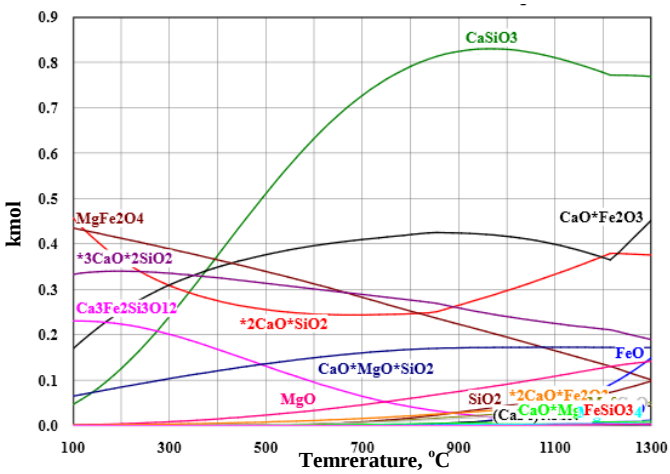
Рисунок 3.1 – Зависимость равновесного количества конденсированных фаз от температуры при нагреве модельного состава шихты с 2% MgO в виде магнезиального сидерита окислительной среде (а), нагреве в восстановительной среде (б), и охлаждении на воздухе (в)



а)



б)

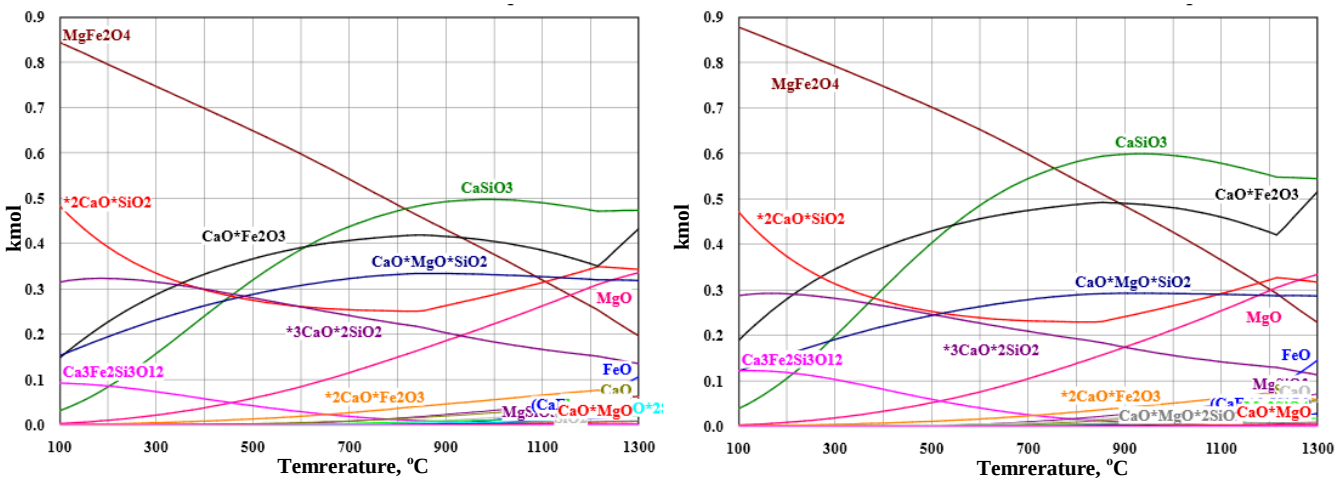


в)

Рисунок 3.2 – Зависимость равновесного количества конденсированных фаз от температуры при нагреве модельного состава шихты с 2% MgO в виде серпентинита в окислительной среде (а), нагреве в восстановительной среде (б), и охлаждении на воздухе (в)

Из расчетов, представленных на рисунках 3.1 и 3.2, следует, что при нагреве в окислительной среде термодинамически вероятное образование минеральных фаз при добавлении различных магнезиальных флюсов имеет незначительное различие, в то время как смена окислительной газовой фазы на восстановительную существенно изменяет термодинамическое состояние исследуемых систем. Повышенное содержание волластонита $CaSiO_3$ при формировании силикатной связки во время нагрева в восстановительной среде и охлаждения на воздухе при добавлении в систему серпентинита значительно подавляет формирование двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 ($2CaO \cdot SiO_2$) и увеличивает содержание железокальциевого силиката – андрадита $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$. Так как Ca_2SiO_4 является одним из основных минералов связки, ухудшающих прочностные свойства офлюсованных агломератов, то можно спрогнозировать, что качество агломератов с серпентенитом будут выше.

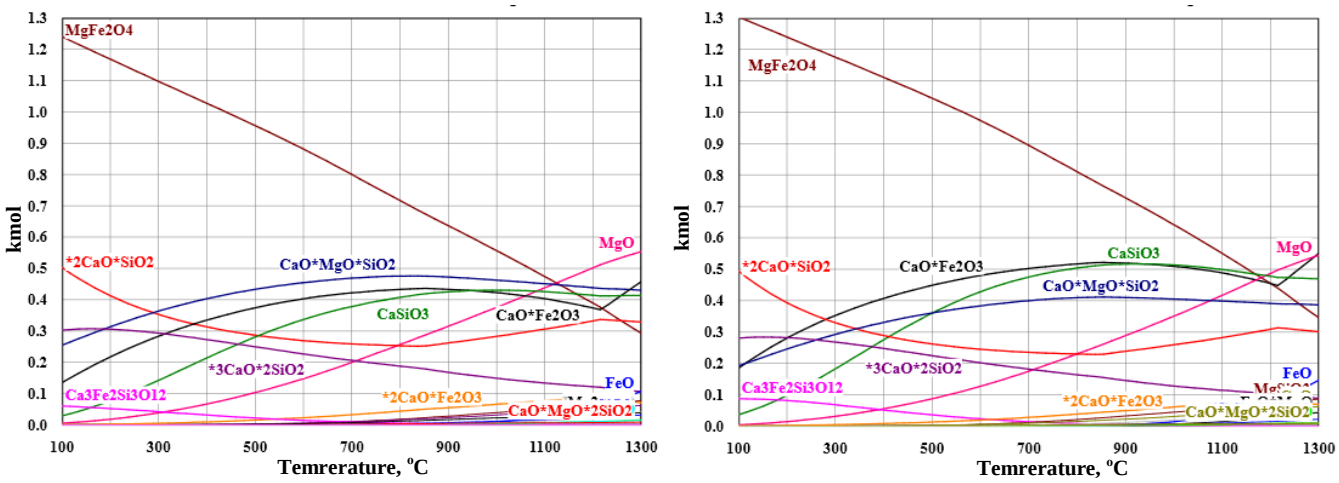
При внесении оксида магния в виде сидерита повышение его содержания в алгомерате до 4% изменяет равновесное количество фаз в сторону большего образования железомагниевой шпинели – магнезиоферрита $MgFe_2O_4$ и оливина $CaMgSiO_4$ ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$), снижая содержание двухкальциевого силиката и ферритов кальция, в то время как при использовании серпентенита содержание двухкальциевого силиката остается на одном уровне с расчетом для 2% MgO, а содержание ферритов кальция $CaFe_2O_4$ ($CaO \cdot Fe_2O_3$) повышается (рисунок 3.3).



а) б)

Рисунок 3.3 – Зависимость равновесного количества конденсированных фаз от температуры модельного состава шихты с 4% MgO в виде сидерита (а) и серпентинита (б) при охлаждении на воздухе

При дальнейшем росте содержания оксида магния до 6%, внесенного в систему в виде сидерита, равновесное количество магнезиоферрита $MgFe_2O_4$ и оливина увеличивается, а содержание двухкальциевого силиката и ферритов кальция остается на одном уровне с расчетом для 4% MgO.



а) б)

Рисунок 3.4 – Зависимость равновесного количества конденсированных фаз от температуры модельного состава шихты с 6% MgO в виде сидерита (а) и серпентинита (б) при охлаждении на воздухе

Аналогичное поведение $MgFe_2O_4$, $CaMgSiO_4$, Ca_2SiO_4 и $CaFe_2O_4$ наблюдается при равновесии фаз в системе с серпентинитом, однако содержание шпинели $MgFe_2O_4$ и феррита кальция $CaFe_2O_4$ в системе фаз с серпентинитом выше по сравнению с системой, офлюсованной сидеритом (рисунок 3.4).

Такое перераспределение равновесных фаз дает основание предположить, что прочность агломератов с серпентинитом будет выше по сравнению с агломератом, офлюсованным сидеритом.

3.2 Термодинамическое моделирование минералогического состава агломерата с различной основностью при офлюсовании магнийсодержащими минералами

Кроме вида магнезиального флюса также учитывалось влияние основности, поэтому сравнению подлежали модельные составы агломератов основностью по CaO/SiO_2=1,5;1,75 и 2,0 ед. В качестве одного из начальных условий для сравнения было принято, что основными факторами, определяющими прочность готового агломерата, является теоретическое количество двухкальциевого силиката, а также теоретическое количество силикатного расплава, оцениваемое суммарным количеством всех силикатов, сформировавшихся в процессе охлаждения. Влияние ферритов на прочностные показатели готового агломерата модельного состава в данном случае не учитывалось, т.к. в зависимости от своей формы они могут оказывать как весьма существенное, так и незначительное влияние [118]. Вести учёт изменения формы ферритов методами термодинамического моделирования не представляется возможным.

При оценке качества агломерата с точки зрения его прочностных характеристик важное значение имеет количество двухкальциевого силиката в готовом агломерате, не претерпевающем минералогических изменений при охлаждении. Поэтому, при определении влияния основности моделируемого спека на количество вышеуказанных составляющих, принималось во внимание их содержание при температурах 700, 500 и 100^{o}C. Выбранные значения обусловлены тем, что 100^{o}C соответствует практически полному охлаждению верхней части слоя на ленте агломашины, 500^{o}C и 700^{o}C соответственно, середине и нижней части слоя, подвергающихся после спекания интенсивному охлаждению. В этих случаях, в следствие кинетических факторов, процессы минералообразования можно считать законченными для данных температур. В таблицах 3.1 и 3.2 приведены данные по изменению общего количества силикатной связки и Ca_2SiO_4 в агломерате в процессе охлаждения с использованием в качестве магнезиального флюса бакальской аглоруды и серпентинита соответственно.

Таблица 3.1 – Изменение общего количества силикатной связки и Ca_2SiO_4 в агломерате при охлаждении (флюс – бакальский сидерит)

Содержание MgO в агломерате,%	Фаза, кмоль	700	500	100
CaO/SiO_2 = 1,5 ед.				
2,0	Ca_2SiO_4,	0,327	0,358	0,714
	Силикаты	1,991/1,245*	1,897/1,144	1,565/1,105
4,0	Ca_2SiO_4,	0,254	0,273	0,483
	Силикаты	1,294/1,274	1,215/1,185	1,076/0,983
6,0	Ca_2SiO_4,	0,259	0,285	0,503
	Силикаты	2,147/1,337	2,232/1,262	2,391/1,090
CaO/SiO_2 = 1,75 ед.				
2,0	Ca_2SiO_4,	0,314	0,343	0,674
	Силикаты	1,255/1,232	1,177/1,133	1,133/1,073
CaO/SiO_2 = 2,0 ед.				
2,0	Ca_2SiO_2,	0,387	0,434	0,861
	Силикаты	1,262/1,247	1,202/1,177	1,238/1,215
4,0	Ca_2SiO_2,	0,426	0,483	0,944
	Силикаты	1,294/1,289	1,254/1,247	1,309/1,304

Примечание – В числителе сумма всех силикатов, в знаменателе – без учёта железосодержащих.

Таблица 3.2 – Изменение общего количества силикатной связки и Ca_2SiO_4 в агломерате при охлаждении (флюс – серпентинит)

Содержание MgO в агломерате,%	Фаза, кмоль	700	500	100
1	2	3	4	5
CaO/SiO_2 = 1,5 ед.				
2,0	Ca_2SiO_4,	0,244	0,254	0,457
	Силикаты	1,505/1,440*	1,360/1,233	1,132/0,902
4,0	Ca_2SiO_4,	0,232	0,251	0,472
	Силикаты	1,313/1,286	1,217/1,159	1,043/0,920
6,0	Ca_2SiO_4,	0,236	0,260	0,494
	Силикаты	1,335/1,260	1,257/1,053	1,092/0,515
CaO/SiO_2 = 1,75 ед.				
2,0	Ca_2SiO_4,	0,302	0,323	0,602
	Силикаты	1,480/1,441	1,369/1,292	1,224/1,089
CaO/SiO_2 = 2,0 ед.				
2,0	Ca_2SiO_4,	0,383	0,427	0,820
	Силикаты	1,262/1,248	1,202/1,183	1,238/1,216
4,0	Ca_2SiO_2,	0,386	0,435	0,885
	Силикаты	1,306/1,297	1,250/1,234	1,273/1,258

Примечание - в числителе сумма всех силикатов, в знаменателе - без учёта железосодержащих.

Расчетные данные моделирования, представленные в таблицах 3.1 и 3.2, показывают, что количество двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 с ростом основности выше в системе с бакальским сидеритом, а силикатов, способных образовать легкоплавкую эвтектику:

$$Ca_3Si_2O_7 + CaSiO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow L\ (1216^{O}C) \qquad (3.1)$$

в системе $CaO – Fe_2O_3 – SiO_2$ [44] больше в модельной системе с серпентинитом. Это позволяет сделать прогноз о более высокой прочности агломератов, офлюсованных серпентиномагнезитом при изменении основности в пределах 1,5 – 2,0 д.е.

3.3 Выводы

1) Показано, что методом термодинамического моделирования возможно выявить влияние вида флюса на минералогический состав агломерата и дать прогноз о возможных изменений в качестве готового агломерата.

2) Расчетами с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.1 выявлено, что замена магнийсодержащего флюса в виде сидерита на серпентинит позволяет снизить количество снижающей прочность агломерата фазы Ca_2SiO_4. Увеличение основности модельной системы не изменяет тренд на снижение количества двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 при замене магнийсодержащего флюса сидерит на серпентинит.

3) При использовании серпентинита в качестве магнийсодержащего флюса термодинамическими расчетами показан рост силикатных фаз, образующих легкоплавкие эвтектики в системе $CaO – Fe_2O_3 – SiO_2$.

4 Особенности спекания агломератов с использованием в качестве магнезиальной добавки бакальских сидеритов

4.1 Спекание агломерата при разнонаправленном изменении содержания в шихте оксидов кальция и магния (постоянная суммарная основность)

Показатель суммарная основность $(CaO+MgO)/SiO_2$ (B_3) имеет весьма важное значение для регулирования свойств доменного шлака, поэтому в последнее время этот показатель по требованию доменщиков стал использоваться как технологический показатель качества сырья. Однако необходимость его применения для исследования свойств агломерата при изменении качества и количества флюсов остается дискуссионной. Тем не менее, с методической и технологической точки зрения проведение исследования по установлению влияния на параметры спекания и свойства агломерата содержания оксида магния при постоянной суммарной основности является вполне целесообразным. В качестве магнезиальной добавки в данном исследовании использовался бакальский сидерит (аглоруда БРУ).

Условия проведения спеканий и полученные результаты отражены в работах [89,90].

При планировании эксперимента исходили из условий получения агломерата с MgO от 2 до 4 % (с шагом 0,5 %) при двух значениях основности по $(CaO+MgO)/SiO_2$ (далее B_3) – 1,75 и 2,0 ед. (основность по CaO/SiO_2 (далее B_2) при этом изменялась в интервале 1,35-1,78 ед.). Условия и усредненные результаты опытных спеканий (каждый эксперимент повторялся 4 раза) представлены в таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 – Условия проведения опытных спеканий при разнонаправленном изменении содержания в шихте оксидов кальция и магния

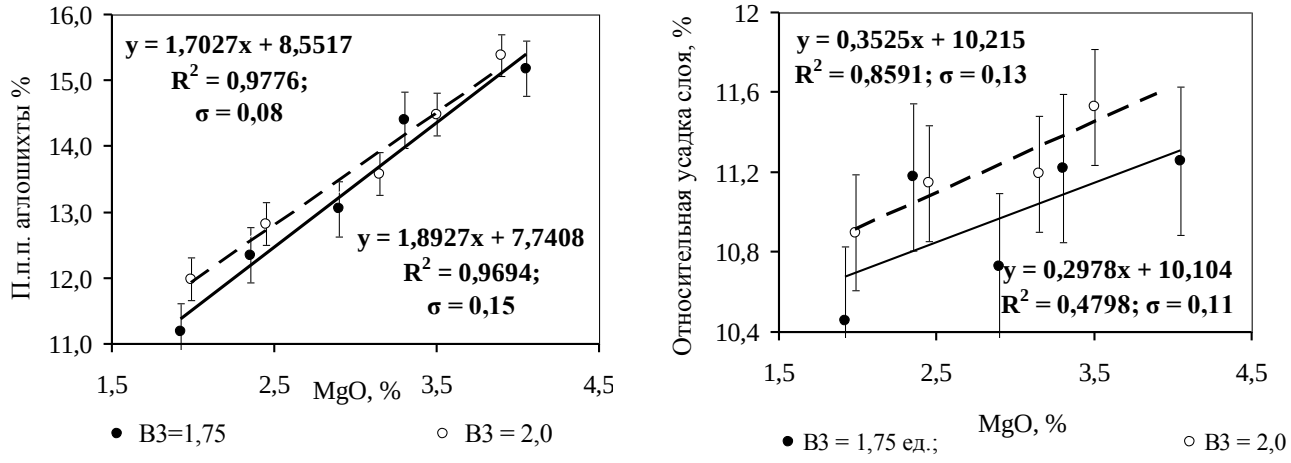
Параметры	Значения параметров по опытам с расчетным содержанием MgO (%)*				
	2	2,5	3	3,5	4
1	2	3	4	5	6
Расчетное содержание железа в агломерате, %	52/51	51,5/50,5	51/50	50,5/49,5	50/49
Расчетная основность $(CaO+MgO)/SiO_2$, ед.	1,75/2,0				
Расчетная основность CaO/SiO_2, ед.	1,54/1,78	1,49/1,73	1,44/1,68	1,40/1,63	1,35/1,59
Содержание углерода, %	4,25/4,45	4,25/4,45	4,3/4,5	4,3/4,5	4,3/4,5

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
Расход компонентов аглошихты, кг/т:					
концентрат МГОКа	545,05/554,30	495,60/514,77	459,84/478,07	407,92/435,48	366,93/393,12
аглоруда МГОКа	194,39/161,91	210,48/174,91	221,81/186,98	229,92/200,54	245,57/212,64
возврат	329,91/327,37	326,33/324,53	323,71/321,89	319,00/318,77	316,29/315,52
аглоруда БРУ (бакальский сидерит)	111,68/112,72	180,07/174,54	226,13/222,63	314,76/279,12	367,16/335,60
известняк	272,95/253,40	215,67/247,84	209,94/242,69	201,34/236,62	195,13/232,88
коксик	59,78/60,39	61,81/61,03	61,81/61,62	62,91/62,95	63,91/63,69

Примечание - в числителе значения для расчетной основности B_3 = 1,75 ед.; в знаменателе – 2,0 ед.

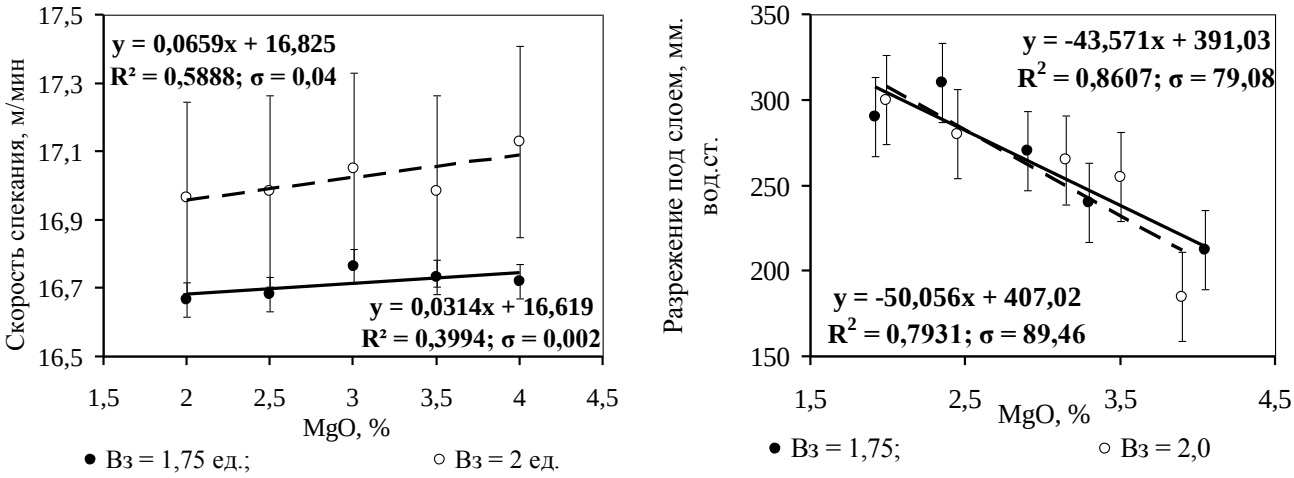
Использование бакальских сидеритов в качестве магнезиального компонента аглошихты оказывает непосредственное влияние на условия формирования макроструктуры спека. Так, с увеличением MgO наблюдается рост потерь при прокаливании (п.п.п.) аглошихты и усадки аглоспека (рисунок 4.1).



а) б)

Рисунок 4.1 - Влияние содержания MgO на потери при прокаливании шихты (а) и относительную усадку слоя (а)

При этом по сравнению с ростом п.п.п., увеличение усадки незначительно, что свидетельствует о повышении пористости агломерата. Это также подтверждается ростом скорости спекания (рисунок 4.2, а), уменьшением разрежения под слоем (рисунок 4.2, б), и внешним видом аглоспека.



а) б)

Рисунок 4.2 - Влияние содержания MgO в агломерате на скорость спекания (а) и разряжение под слоем (б)

Рассматривая зависимость выхода годного агломерата от содержания MgO в нем (рисунок 4.3), следует отметить - в обоих случаях наблюдается рост данного показателя, что может быть объяснено увеличением доли расплавообразующих минералов, входящих в состав аглоруды БРУ и, вероятно, способствующих раннему расплавообразованию [137]. При этом для основности B_3 = 2,0 выход годного на 5% выше, чем при 1,75.

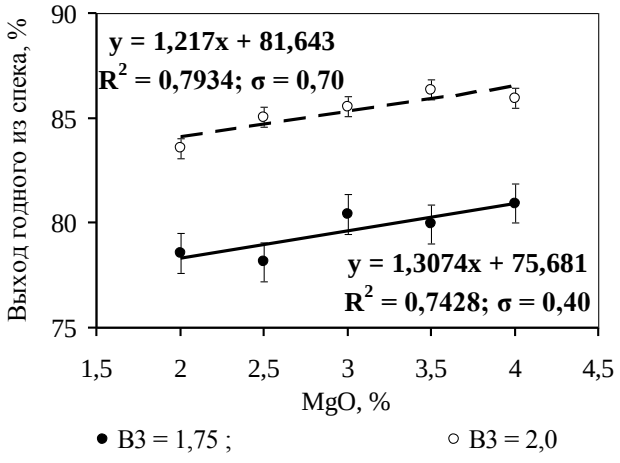
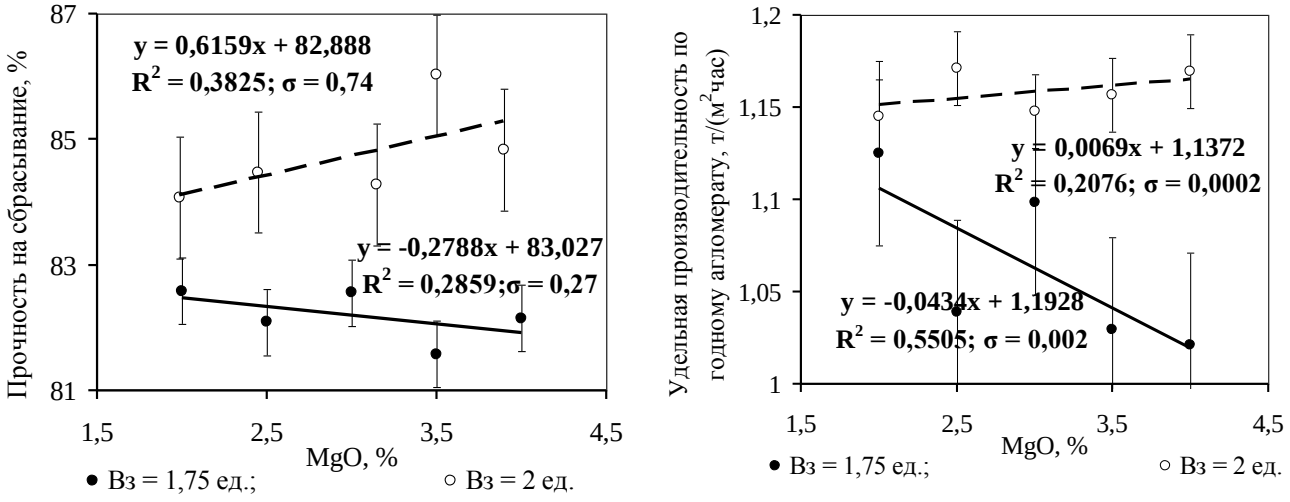


Рисунок 4.3 – Влияние содержания MgO в агломерате на выход годного из спека

Из рисунка 4.4,а видно, что агломерат основностью B_3 = 1,75 (B_2 = 1,54 – 1,35) имеет меньшую прочность на сбрасывание, и с увеличением магнезии показатели прочности

ухудшаются. Для агломерата с основностью B_3 = 2 ед. (B_2 = 1,6-1,8 ед.) характерна обратная зависимость.



а) б)

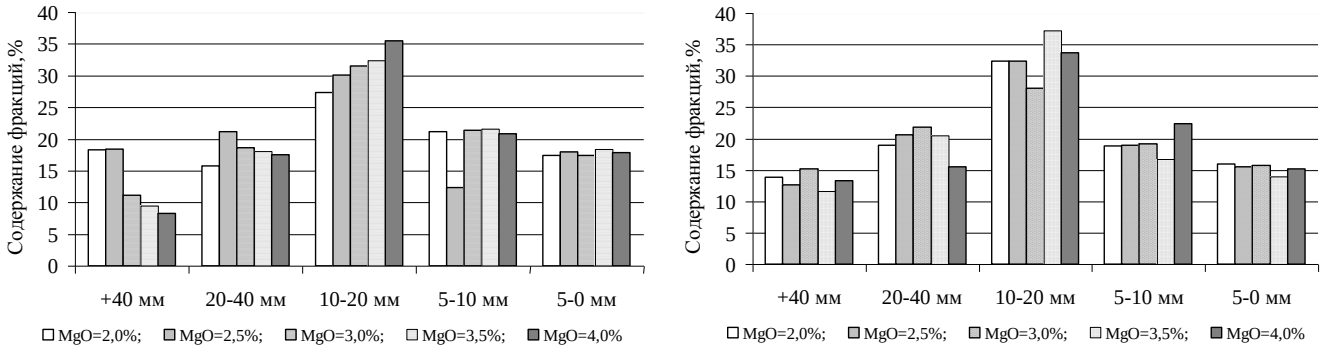
Рисунок 4.4 - Влияние магнезии на прочность агломерата (а) и удельную производительность аглопроцесса (б)

Подобное влияние магнезии проявляется также и на производительности по годному агломерату (рисунок 4.4, б) – при B_3 = 2,0 наблюдается тенденция к росту удельной производительности, в то время, как при B_3 = 1,75 прослеживается обратная зависимость.

Оценка гранулометрического состава агломерата после сбрасывания (рисунок 4.5, а) позволяет сделать вывод, что в случае с основностью B_3 = 1,75 рост содержания магнезии в спеке ведет к монотонному уменьшению доли фракций более 40 мм при одновременном увеличении доли фракций 10-20 мм. При этом доля агломератов неблагоприятного гранулометрического состава (5-0 мм) практически не меняется.

Гранулометрический состав агломератов основностью B_3 = 2,0 (рисунок 4.5,б) от предыдущего случая отличается несколько большим содержанием крупных фракций (более 40 мм, 20-40 мм, 10-20 мм) и заметно меньшим содержанием мелкой фракции 5–0 мм.

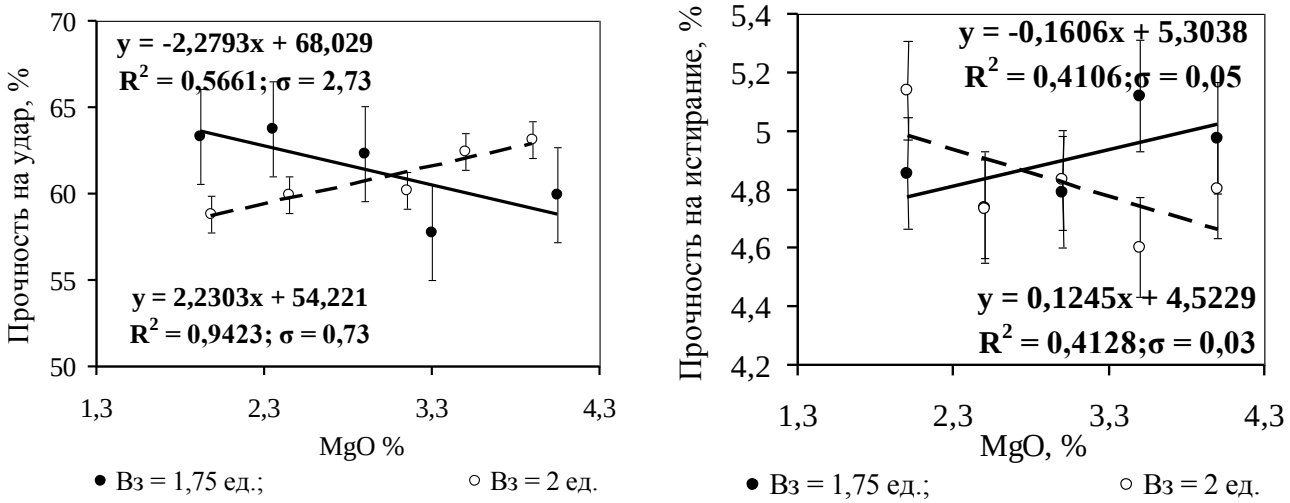
Известно [2,3,8], что наиболее предпочтительным гранулометрическим составом доменной шихты является размер кусков в интервале 40 – 10 мм. Как следует из приведенных гистограмм, изменением содержания оксида магния можно стабилизировать гранулометрический состав агломерата, что повышает его металлургическую ценность.



а) б)

Рисунок 4.5 – Содержание фракций в готовом агломерате основностью B_3 = 1,75 (а) и B_3 = 2,0 (б) после трехкратного сбрасывания

Барабанная прочность агломерата с различным содержанием магнезии в условиях постоянной суммарной основности как и в случае с прочностью на сбрасывание ухудшается для суммарной основности B_3 = 1,75 и улучшается при суммарной основности B_3 = 2,0. (рисунок 4.6).



а) б)

Рисунок 4.6 – Влияние содержания MgO в агломерате на его барабанную прочность

На основе проведенного исследования можно сделать вывод о неоднозначном влиянии содержания магнезии на прочностные свойства агломерата в условиях поддержания суммарной основности на одном уровне. Это еще раз указывает на существенную роль оксидов кальция при формировании свойств готового агломерата [48,51,103,151]. В то же время, на основе полученных экспериментальных данных можно утверждать, что при работе с бакальскими

сидеритами для получения прочного агломерата необходимо повышение основности магнезиального агломерата по CaO/SiO_2 более 1,6 при постоянном расходе топлива.

Для более детального исследования влияния на прочностные свойства оксида магния, вносимого в агломерационную шихту в виде аглоруды БРУ, необходимо провести спекания в условиях постоянной простой основности (CaO/SiO_2).

4.2 Спекание агломерата при постоянстве содержания оксида кальция и повышении содержания магния (постоянная простая основность)

Данная серия спеканий проводилась с целью получения агломератов основностью по CaO/SiO_2 (далее B_2) = 1,5 и 1,75. Содержание MgO в агломерате обеих серий изменялось от 2% до 4% с шагом 1%. В таблице 4.2 представлен план проведения экспериментов. Каждый эксперимент повторялся не менее трех раз с целью исключения систематических ошибок при проведении опытных спеканий по составленному плану.

Таблица 4.2 - Условия проведения экспериментов с использованием бакальского сидерита (аглоруда БРУ) при постоянной простой основности агломерата

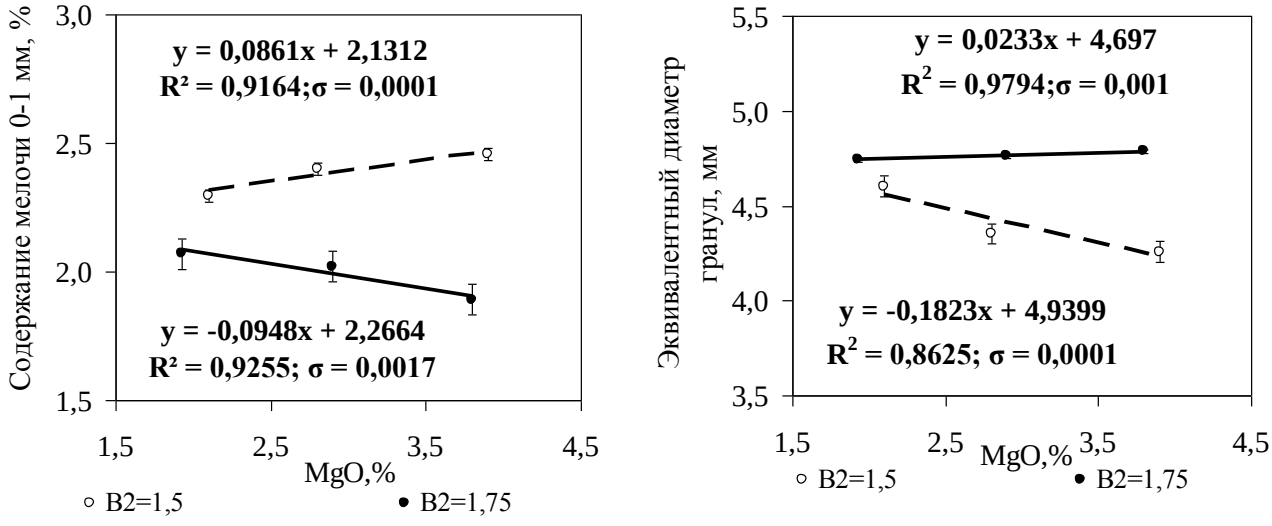
Показатели	Значения по опытам					
	1БС	2БС	3БС	4БС	5БС	6БС
Расчетная основность агломерата CaO/SiO_2	1,5			1,75		
Расчетное содержание MgO в агломерате, %	2	3	4	2	3	4
Расчетное содержание Fe в агломерате, %	52	51	50	51	50	49
Содержание углерода, %	4,3					
Расход компонентов аглошихты, кг/т: концентрат МГОКа	579,48	569,89	560,88	589,47	580,98	572,40
аглоруда МГОКа	137,25	68,63	4,19	115,30	50,03	0
возврат	327,40	318,89	310,91	326,09	318,06	309,25
аглоруда БРУ	138,50	258,60	371,78	128,35	241,22	363,35
известняк	220,48	217,44	214,58	252,66	250,18	249,56
коксик	57,35	58,54	59,65	58,35	59,48	60,74

В ходе выполнения опытных спеканий оценивали эффективность окомкования и результаты спекания как по производительности так и по качеству агломерата. Полученные результаты сведены в таблицу 4.3.

Таблица 4.3 – Усредненные результаты опытных спеканий с использованием аглоруды БРУ

Показатели		Значения по опытам					
		1БС	2 БС	3 БС	4 БС	5 БС	6 БС
Фактическая основность агломерата CaO/SiO_2		1,46	1,47	1,49	1,73	1,77	1,77
Фактическое содержание MgO в агломерате, %		2,10	3,20	3,80	2,0	3,03	3,90
Фактическое содержание Fe в агломерате, %		52,5	50,70	50,45	50,70	50,37	50,50
Содержание мелочи 0-1 мм в окомкованной шихте,%		2,30	2,40	2,46	2,07	2,02	1,89
Эквивалентный диаметр гранул окомкованной шихты, мм		4,60	4,35	4,26	4,74	4,76	4,79
Потери при прокаливании аглошихты,%		11,73	12,60	14,74	12,96	14,30	16,00
Относительная усадка слоя, %		11,33	12,17	13,59	12,90	11,36	11,00
Скорость спекания мм/мин		17,45	15,86	15,45	15,85	15,32	14,93
Удельная производительность по годному агломерату, т/м^2·час		1,040	1,057	1,032	0,992	1,050	1,068
Выход годного агломерата, %		70,79	74,78	75,72	72,92	80,13	83,66
Прочность спека на сбрасывание, %		83,04	83,03	83,78	84,78	86,26	86,61
Прочность агломерата, %	на удар	64,15	65,47	67,45	69,50	73,97	76,54
	на истирание	5,56	5,23	5,30	6,18	5,53	5,40

Эффективность окомкования оценивалась в первую очередь содержанием фракции 0-1 мм в окомкованной шихте и эквивалентным диаметром гранул (рисунок 4.7).



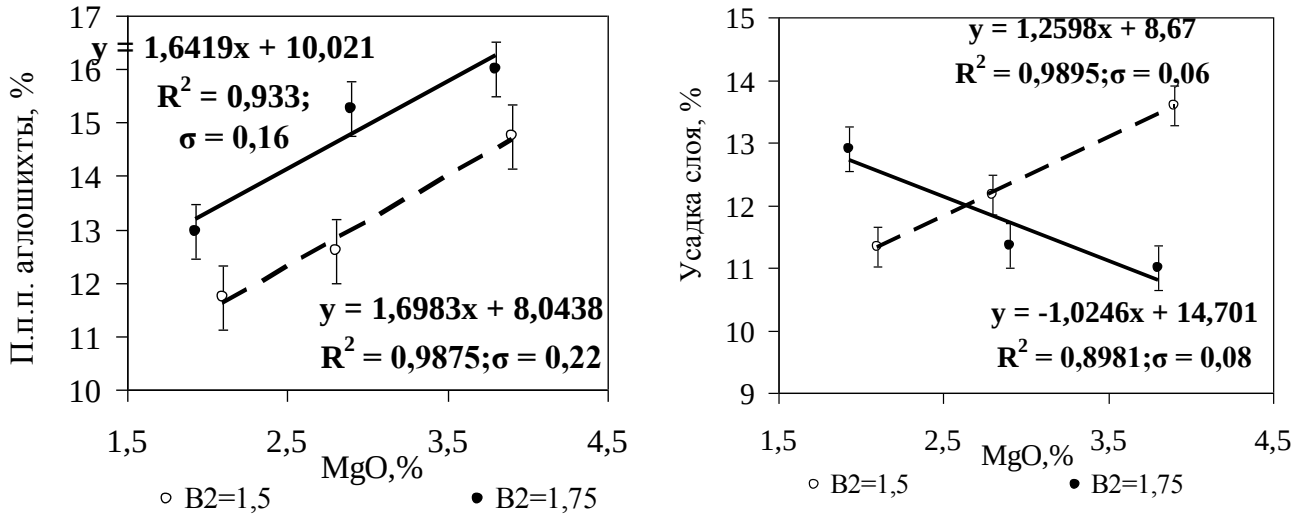
а) б)

Рисунок 4.7 - Параметры окомкованной агломерационной шихты

Производство высокоосновного агломерата предполагает высокий расход известняка, улучшающего условия окомкования, поэтому в случае с основностью B_2= 1,75 ед. в окомкованной шихте содержание фракции 0-1 мм меньше и больший диаметр гранул. Следует также отметить, что с увеличением расхода бакальского сидерита при подготовке шихты к спеканию (B_2 = 1,5 ед.) происходит заметное уменьшение диаметра гранул, что обусловлено

меньшим расходом тонкодисперсного концентрата, имеющего способность к «накатыванию» на более крупные кусочки руд и возврата.

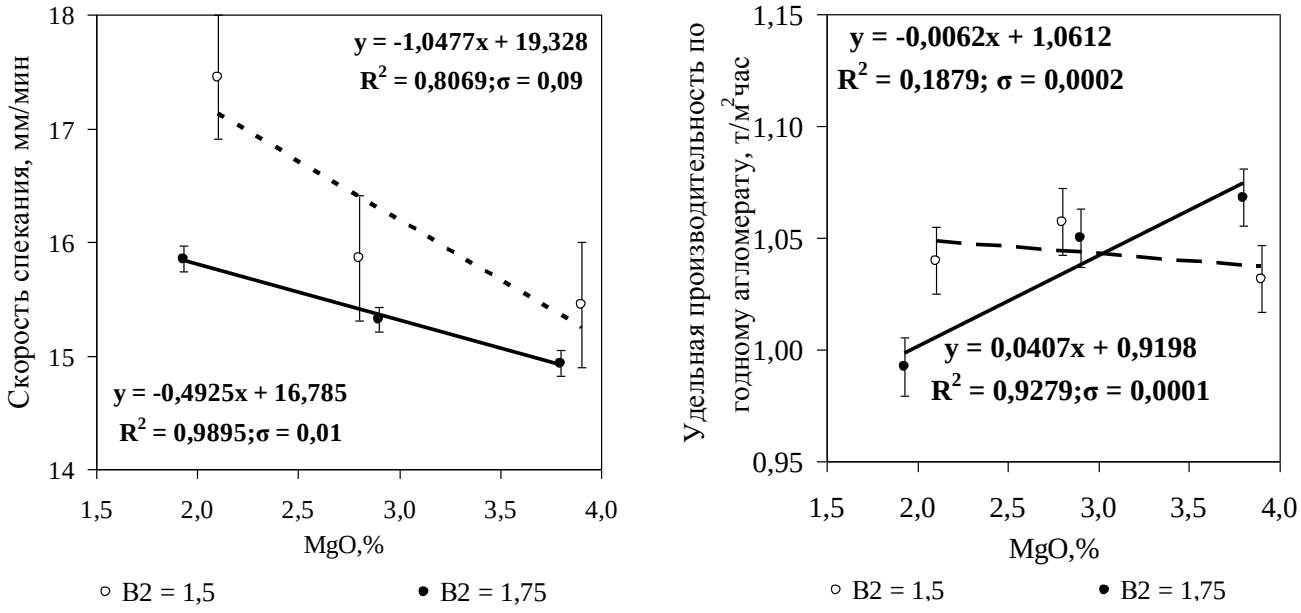
По данным рисунка 4.8 видно, что с увеличением основности и содержания MgO в агломерате возрастают потери при прокаливании (п.п.п.), т.к. увеличивается расход карбонатных материалов – известняка и сидерита. При этом усадка слоя в случае с B_2 = 1,5 ед. увеличивается с ростом содержания MgO, а для B_2 = 1,75 ед. характерна обратная зависимость.



а) б)

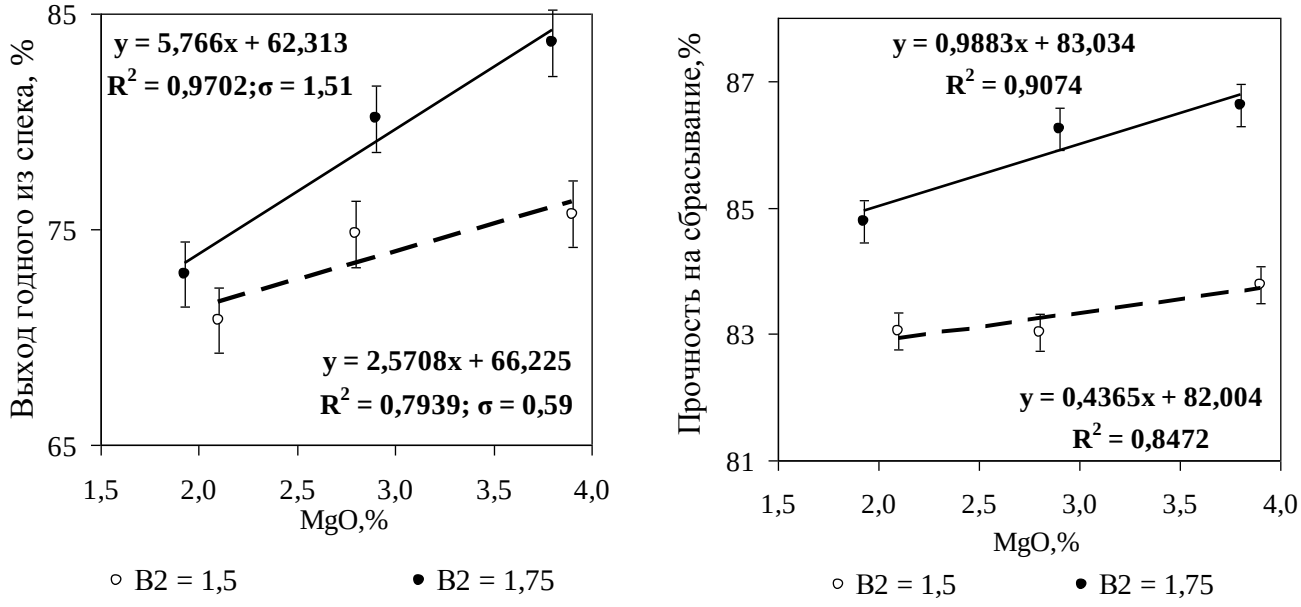
Рисунок 4.8 - Влияние содержания MgO в агломерате на изменение потерь при прокаливании аглошихты (а) и относительную усадку слоя (б)

Выявленные зависимости говорят о том, что «высокоосновный» агломерат по своей структуре обладает более крупными порами, причем стенки этих пор прочнее, чем у агломератов с B_2 = 1,5 ед. Однако, несмотря на ожидаемое увеличение газопроницаемости, скорость спекания снижается в обоих случаях (рисунок 4.9, а), что может быть обусловлено влиянием процессов разложения карбонатов (как сидерита так и известняка) на продолжительность спекания по причине их повышенного расхода. При этом удельная производительность по годному (после сбрасывания) у агломератов основностью B_2 = 1,75 ед. возрастает на всем интервале увеличения содержания MgO. В случае с основностью B_2 = 1,5 ед. данная зависимость выражена слабо и имеет тенденцию к ухудшению (рисунок 4.9, б).



а) б)

Рисунок 4.9 – Влияние содержания MgO в агломерате на скорость спекания (а) и удельную производительность по годному агломерату (а) при спекании по технологии с использованием бакальских сидеритов

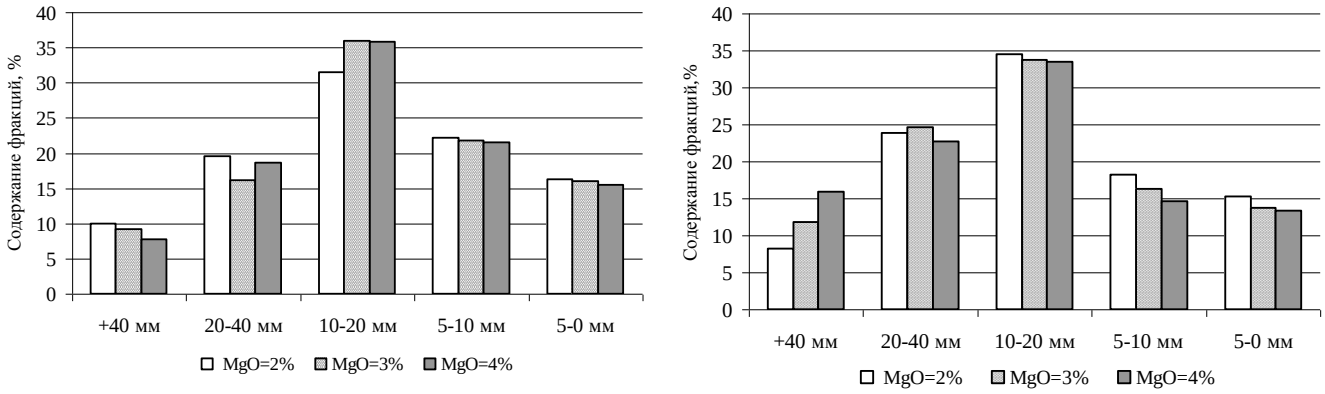


а) б)

Рисунок 4.10 – Влияние содержания MgO в агломерате на выход годного из спека (а) и прочность агломерата на сбрасывание (б) при спекании по технологии с использованием бакальских сидеритов

По данным рисунка 4.10 можно сделать вывод, что увеличение основности агломерата и содержания в нем MgO оказывает положительное влияние на выход годного из спека и его прочность на сбрасывание.

Гранулометрический состав агломерата, определенный по результатам рассева после трехкратного сбрасывания, приведен на рисунке 4.11.



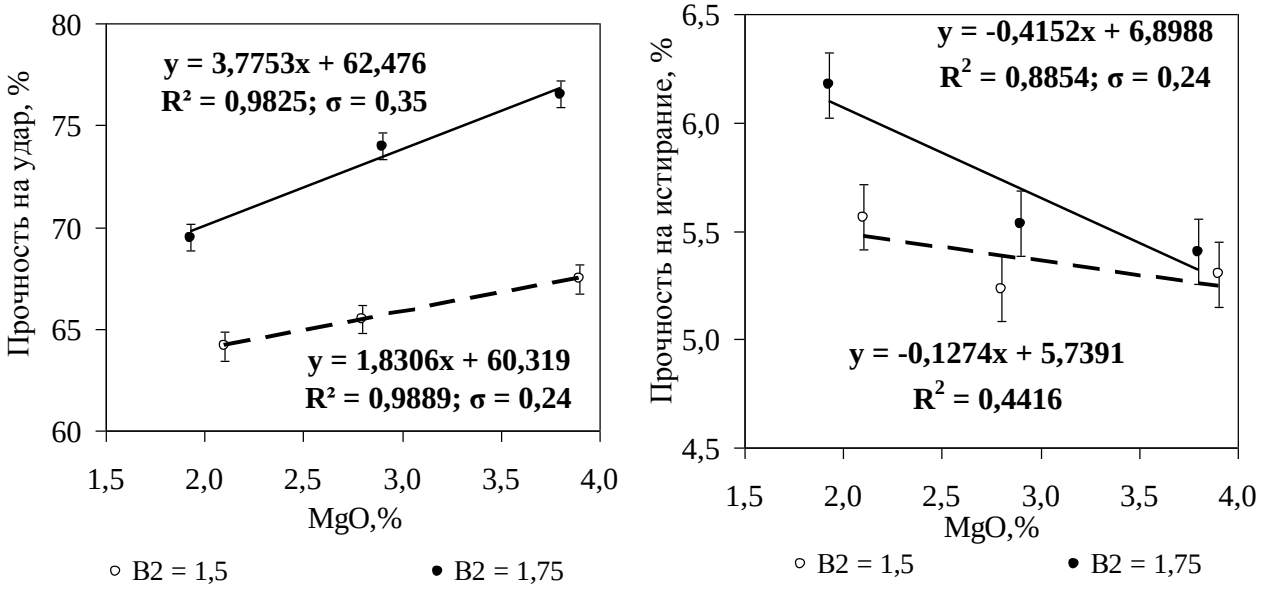
а) б)

Рисунок 4.11 - Содержание фракций в готовом агломерате основностью B_2 = 1,5 ед. (а) и B_2 = 1,75 ед. (б) после сбрасывания (магнезиальный материал – аглоруда БРУ)

В агломератах основностью B_2 = 1,5 ед. с ростом содержания MgO наблюдается снижение доли крупных фракций (более 40 мм и 20-40 мм), а также мелкой (5-0 мм). Одновременно с этим возрастает доля фракций 10-20 мм (рисунок 4.11, а).

В случае с более высокой основностью количество всех фракций менее 20 мм сокращается, а более 20 мм наоборот возрастает. Причем количество агломерата крупностью 20-40 мм заметно выше, чем в предыдущем случае (рисунок 4.11, б).

Оценка свойств агломерата после барабанных испытаний показала, что его прочность на удар увеличивается на всем интервале роста содержания MgO (рисунок 4.12, б), причем показатели высокоосновных агломератов на 5% (и более) выше по сравнению с менее основными (B_2 = 1,5 ед.). Прочность на истирание во всех рассматриваемых случаях снижается, что наиболее заметно в случае с агломератами основностью B_2 = 1,75 ед.



а) б)

Рисунок 4.12 – Влияние содержания MgO в агломерате на его барабанную прочность (магнезиальный материал – аглоруда БРУ)

Таким образом, экспериментальные спекания с использованием бакальских сидеритов в качестве магнийсодержащего флюса при постоянной простой основности позволили установить, что увеличение содержания MgO в агломерате за счет увеличения расхода бакальского сидерита оказывает положительное влияние на прочностные показатели спека, причем с ростом основности эффект положительного влияния увеличения содержания магния усиливается.

4.3 Особенности микроструктуры агломерата при повышении содержания в шихте бакальского сидерита

При спекании агломерата в зоне высоких температур сосуществуют в основном две фазы: твердая - в виде магнетита и /или магномагнетита (т.н. первичные) и высокожелезистый расплав. Снижение температуры приводит к кристаллизации из расплава вторичного магнетита и/или магномагнетита и силикатных фаз. Последние являются основными фазами, определяющими прочность агломератов.

В микроструктуре агломератов, полученных с использованием аглоруды БРУ, при содержании в них 2% MgO и основности CaO/SiO_2= 1,5 ед., (рисунок 4.12, таблица Б1 приложения Б) наблюдается разделение силикатного расплава на два вида: высокоосновный (CaO/SiO_2 = 1,7 - 1,8 ед., спектры 56-58), имеющий тенденцию к кристаллизации в форме β-Ca_2SiO_4 и низкоосновный, у которого CaO/SiO_2 не превышает 1,0 ед. (спектры 53-55, рисунок 4.12, таблица Б1 приложения Б).

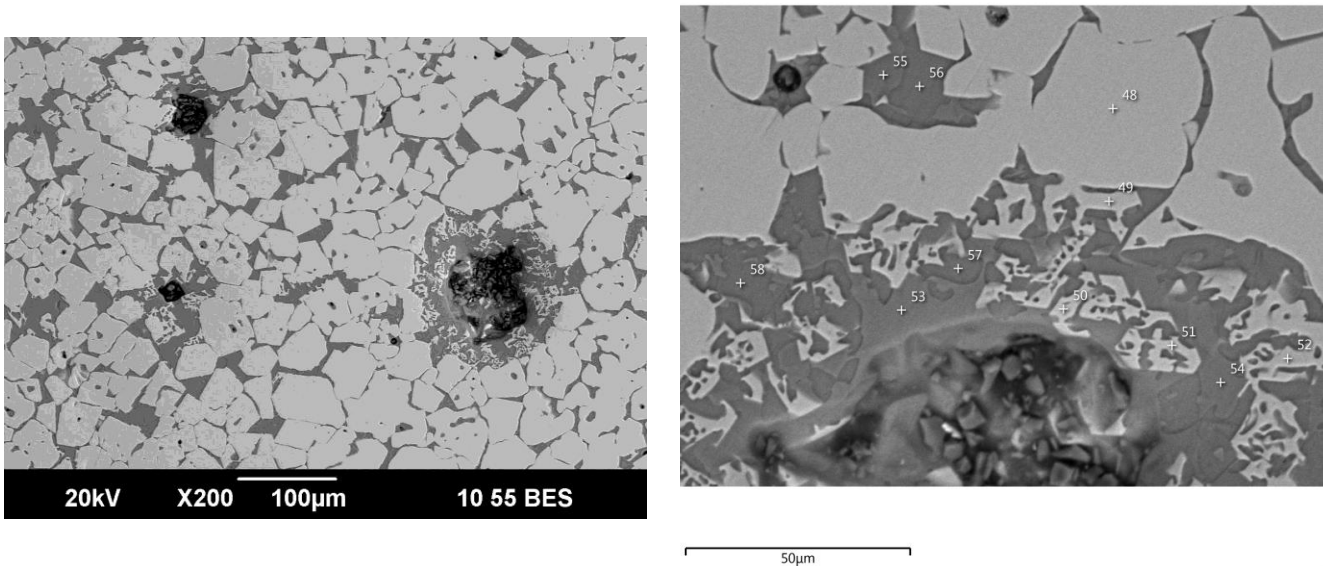
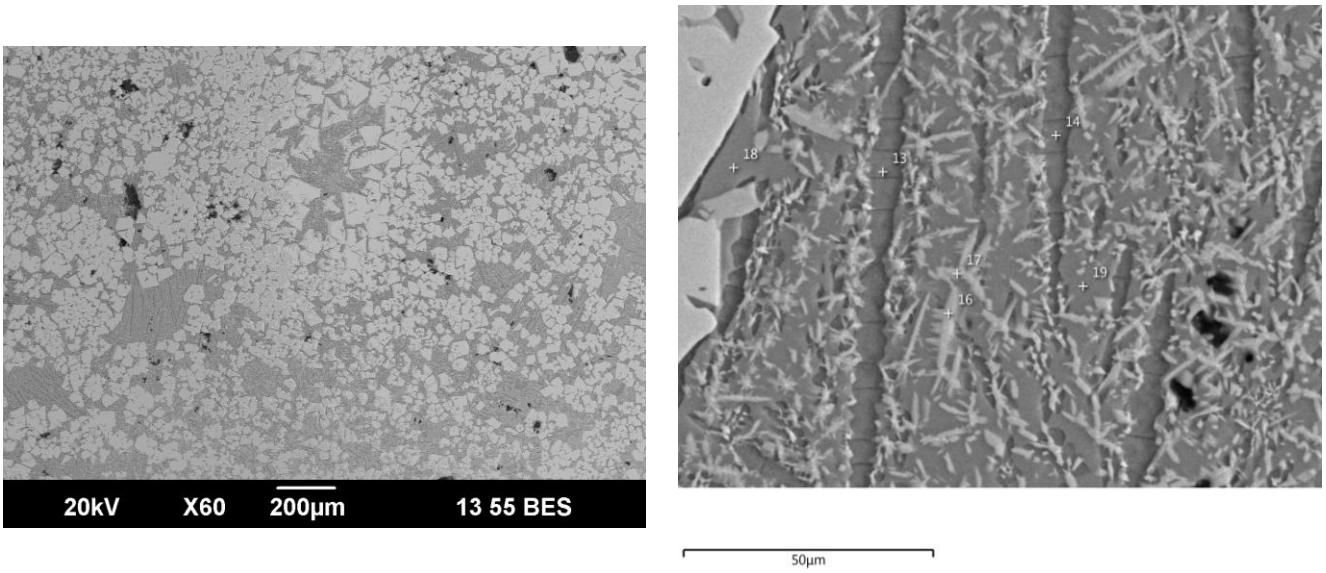


Рисунок 4.12 – Микроструктура агломератов с использованием аглоруды БРУ (MgO = 2 % CaO/SiO_2 = 1,5):
Спектры: 48-52 – магнетит; 53-55 – низкоосновная стеклофаза (B_2 менее 1,0); 56-58 - высокоосновная стеклофаза (B_2 = 1,7-1,8), склонная к кристаллизации в форме β-Ca_2SiO_4

При этом необходимо учитывать, что высокоосновная стеклофаза с основностью выше 1,7 ед. склонна к раскристаллизации с образованием двухкальциевого силиката не только при нагревании в верхних горизонтах доменной печи, но и при температуре 20 – 25^oC [51].

С ростом содержания MgO (при постоянной основности) в структуре агломерата при кристаллизации расплава также образуются ферриты (спектры 16,17, рисунок 4.13, таблица Б2 приложения Б), сдерживающие увеличение объема двухкальциевого силиката β-Ca_2SiO_4 при его полиморфном превращении, а также препятствующих распространению трещин.



Спектры: 13,14 – Двухкальциевый силикат; 16,17 – феррит; 18,19 – низкоосновная стеклофаза

Рисунок 4.13 – Микроструктура агломератов с использованием сидерита БРУ (MgO = 3 % CaO/SiO_2 = 1,5)

С повышением содержания MgO до 4% (при постоянной основности) в структуре агломерата при кристаллизации расплава начинается образование ферритов (спектры 16,17, рисунок 4.14, таблица Б3 приложения Б), препятствующих распространению трещин при полиморфном превращении β-Ca_2SiO_4.

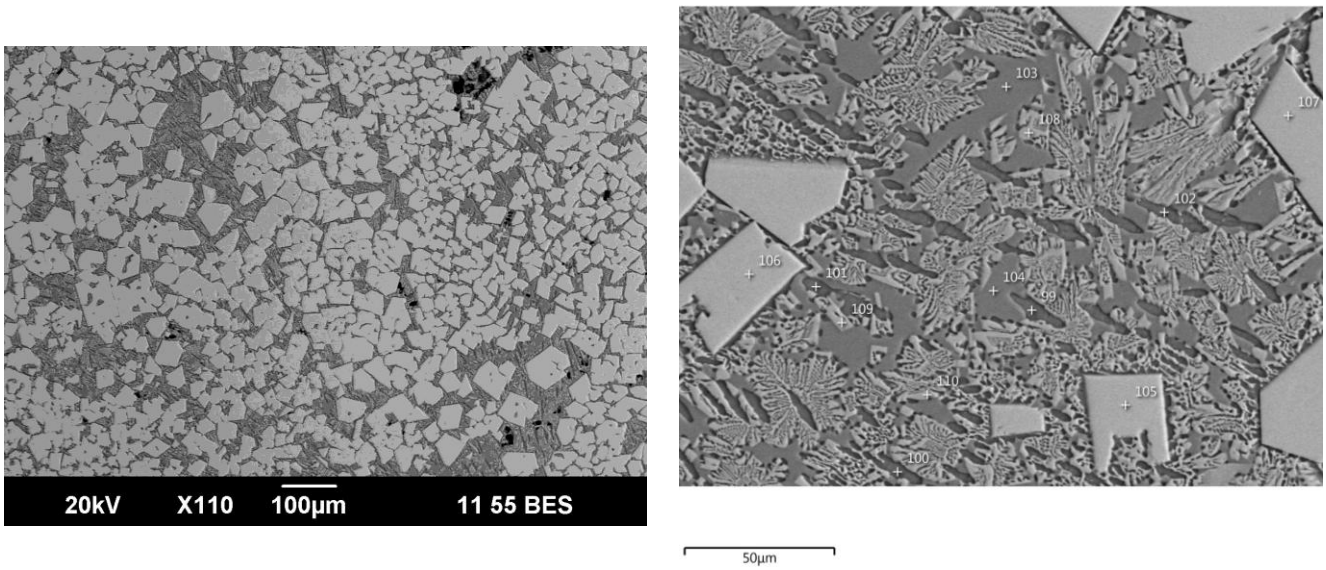


Рисунок 4.14 – Микроструктура агломератов с использованием сидерита БРУ (MgO = 4 % CaO/SiO_2 = 1,5):

Спектры: 99-102 – двухкальциевый силикат; 103,104 – низкоосновная стеклофаза; 105-107 – магнетит; 108-110 - феррит

Таким образом, минимальные показатели прочности, характерные для агломератов состава MgO = 2 % CaO/SiO_2 = 1,5 ед., обусловлены наличием в структуре спека значительного количества двухкальциевого силиката и отсутствием ферритов. Увеличение содержания магнезии в спеке до 3 и 4% способствует развитию процессов ферритообразования, оказывающих заметное положительное влияние на прочностные показатели.

В агломератах более высокой основности при низком содержании MgO (CaO/SiO_2= 1,75 ед. MgO = 2%) сохраняется разделение расплава при кристаллизации на низко- и высокоосновный, однако количество высокоосновной стеклофазы заметно возрастает и ее основность снижается с 1,7 - 1,8 ед. до 1,2 – 1,3 ед. (спектры 159-162, рисунок 4.15, таблица Б4 приложения Б), что способствует сокращению доли двухкальциевого силиката β-Ca_2SiO_4 в его структуре. Это связано с тем, что в матрице силикатной связки появляются отдельные кристаллы ферритов кальция.

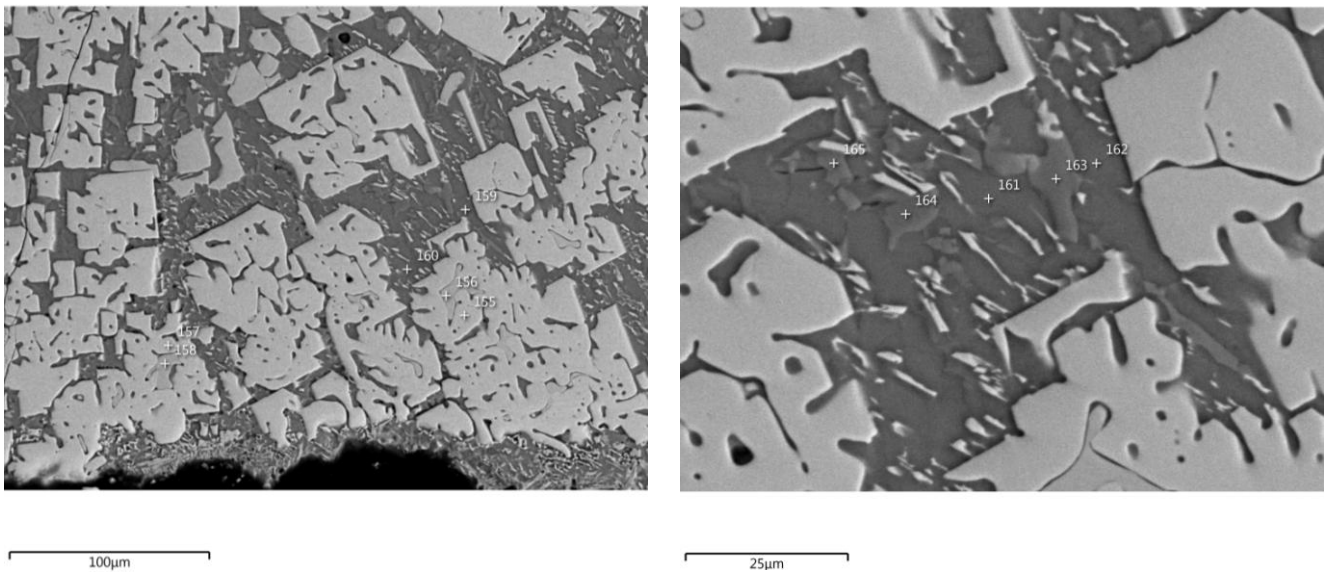


Рисунок 4.15 – Микроструктура агломератов с использованием сидерита БРУ (MgO = 2 % CaO/SiO_2 = 1,75):

Спектры:155-158 – магнетит; 159-162 – высокоосновная стеклофаза (B_2 = 1,2-1,3); 163-165 – низкоосновная стеклофаза

Фазовый состав агломератов, содержащих 3% MgO, идентичен предыдущему, за исключением того, что стеклофаза по своему химическому составу более однородная и имеет более высокую основность - CaO/SiO_2 = 1,4 – 1,5 ед. (спектры 192-194, рисунок 4.16, таблица Б5 приложения Б). При этом количество полей образования двухкальцевого силиката снижается.

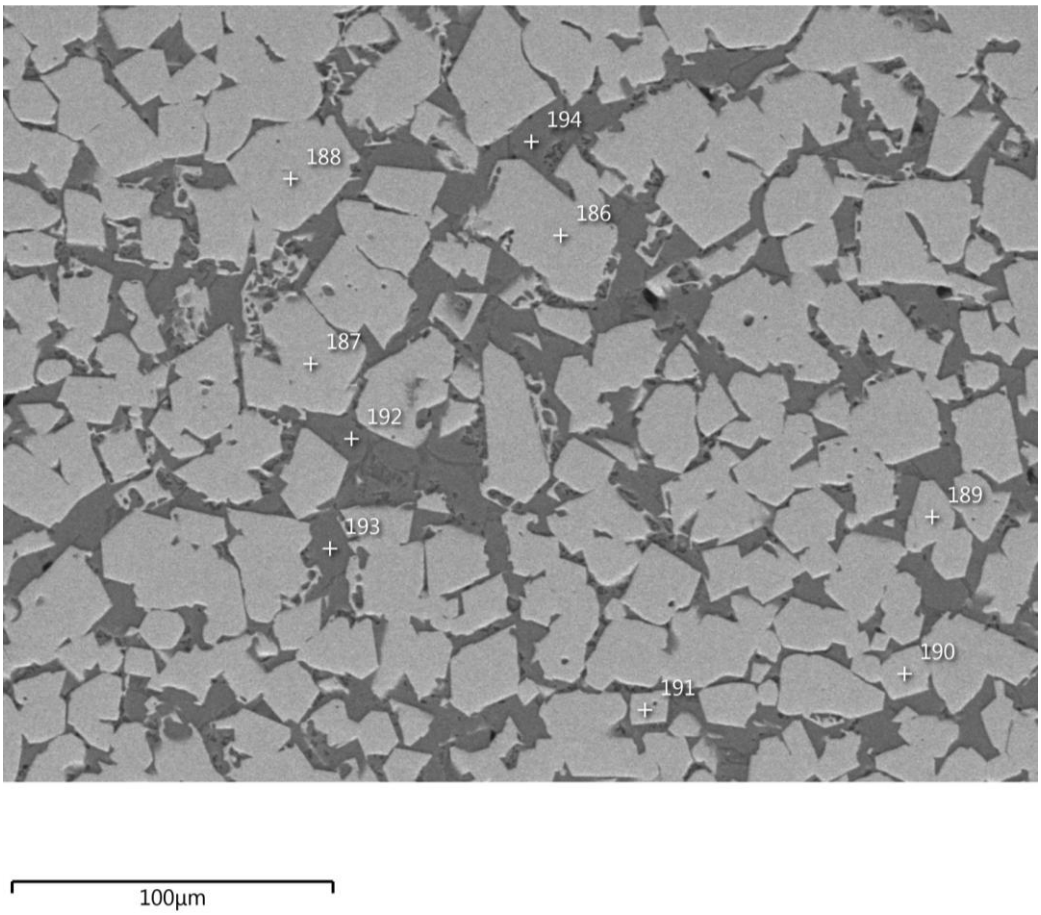


Рисунок 4.16 – Микроструктура агломератов с использованием сидерита БРУ (MgO = 3 % CaO/SiO_2 = 1,75):
Спектры: 186-191 – магнетит; 192-194 – высокоосновная стеклофаза (B_2 = 1,4-1,5)

Отличительной особенностью микроструктуры агломератов с содержанием MgO = 4% (CaO/SiO_2= 1,75 ед., рисунок 4.17, таблица Б6 приложения Б) является более интенсивное ферритообразование, причем образовавшиеся ферриты дендритной формы (спектры 9-11, рисунок 4.17) занимают больший объем между рудными зернами в отличие от характерной структуры для агломерата CaO/SiO_2= 1,5 ед. и MgO = 4% (рисунок 4.14).

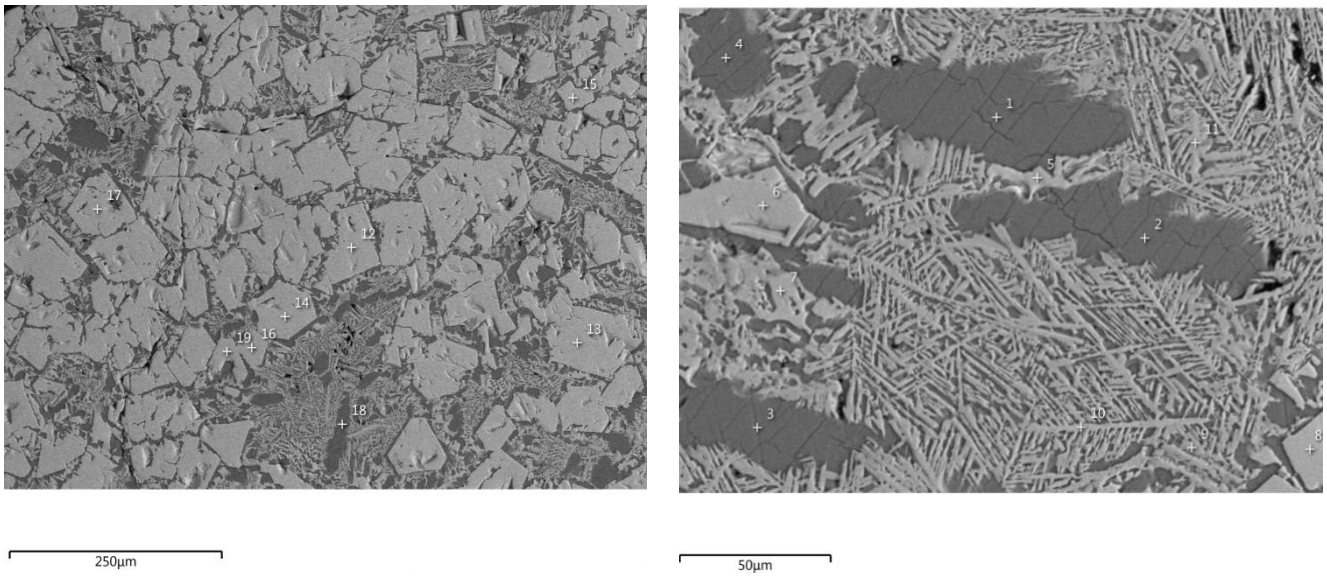


Рисунок 4.17– Микроструктура агломератов с использованием сидерита БРУ (MgO = 4 % CaO/SiO_2 = 1,75):

Спектры: 1-4,18 – Двухкальциевый силикат, 5-8,12-17,19 – магнетит, 9-11 - феррит

При этом поля двухкальциевого силиката β-Ca_2SiO_4 (спектры 1-4, рисунок 4.17), окружены «сеткой» ферритов, снижающих его отрицательное влияние на показатели прочности.

Другими словами более высокие показатели прочности агломератов основностью CaO/SiO_2 = 1,75 ед. обусловлены сначала меньшим развитием процессов образования двухкальциевого силиката за счет преобладания в составе силикатной связки высокоосновной стеклофазы, основность которой не превышает 1,7 ед (MgO = 2 и 3%), а затем, при увеличении содержания оксида магния в спеке до 4%, негативное влияние двухкальциевого силиката сдерживается плотной «сеткой» ферритов.

Для объянения мехенизма минералообразования в агломерате, полученного с использованием в качестве магнезиального флюса бакальского сидерита, можно воспользоваться диаграммой состояния $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$ [44] (рисунок 4.18).

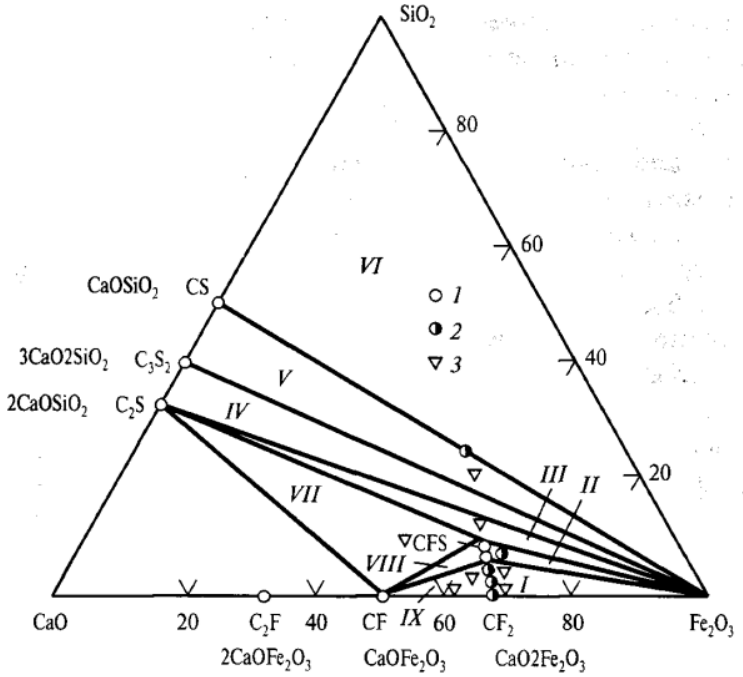


Рисунок 4.18 – Изотермическое сечение диаграммы состояния CaO-Fe_2O_3- SiO_2 при температуре 1230^oC [44]:

1 – однофазный, 2-двухфазный, 3-трехфазный составы;

области: I-CF_2+CFS+F; II – CFS+F; III – CFS+F+C_2S; IV – C_2S+C_2S_3+F; V – C_3S_2+F+CS; VI – CS+F+SiO_2; VII – CF+CF_2+C2S; VIII – CF+CFS; IX – CF+CFS+CF_2;

обозначения: C – CaO; F - Fe_2O_3; S - SiO_2.

Согласно данной диаграмме, наиболее вероятно, что область кристаллизации части расплава при увеличении содержания магния смещается из области IV (C_2S+C_2S_3+F) в область III (CFS+F+C_2S), а часть расплава обедненная кальцием смещается в область кристаллизации V – C_3S_2+F+CS.

4.4 Выводы

1) Экспериментальные спекания агломератов при постоянной суммарной основности (разнонаправленном изменении содержания в них оксидов кальция и магния) методически не целесообразны для проведения исследований по изучению влияния оксида магния на металлургические свойства, так как трудно выделить роль каждого оксида при формировании спека. Тем не менее, эти эксперименты позволили установить, что увеличение содержания MgO

при одновременном снижении содержания CaO/SiO_2 менее 1,5 негативно сказывается на прочностных характеристиках спека, выходе годного, а также удельной производительности по годному агломерату (после сбрасывания). В результате при использовании в качестве магнезиальной добавки бакальских сидеритов было рекомендовано производство агломератов основностью по CaO/SiO_2 не менее 1,5 ед.

2) Экспериментальные спекания показали, что при постоянном содержании CaO и увеличении содержания MgO прочностные свойства спека улучшаются, выход годного и удельная производительность по годному агломерату (после сбрасывания) увеличиваются, несмотря на снижение скорости спекания. Наилучшие показатели процесса спекания и качества агломерата наблюдаются в случае с CaO/SiO_2 = 1,75 ед.

3) Анализ микроструктуры агломератов состава MgO=2% и CaO/SiO_2 = 1,5 ед. подтвердил наличие в их структуре двухкальциевого силиката, являющегося основной причиной минимальной прочности агломератов невысоких основностей. Установлено, что MgO практически полностью переходит в рудную фазу, а улучшение прочностных характеристик агломератов с ростом оксида магния происходит за счет увеличения в его микроструктуре доли силикатного расплава при одновременном понижении основности расплава с 1,7 – 1,8 ед. до 1,3 и 1,5 ед., и постепенной смены силикатной связки на ферритную. В совокупности все это способствует сокращению количества образующегося двухкальциевого силиката в структуре агломерата и упрочнению спека.

5 Особенности спекания агломератов с использованием в качестве магнезиальной добавки серпентинитов

5.1 Спекание агломерата при постоянстве содержания оксида кальция и повышении содержания магния (постоянная простая основность)

Результаты предыдущих экспериментальных спеканий с использованием аглоруды БРУ позволили установить, что увеличение содержания MgO в агломерате при постоянной простой основности оказывает положительное влияние на его прочностные характеристики. При этом максимально возможные показатели прочности, характерные для агломератов состава MgO = 4 % CaO/SiO_2 = 1,75 ед. не достигают 80%. Поэтому возникает интерес к вопросу об использовании в качестве магнезиального компонента агломерационной шихты материала иного генезиса – силиката магния, т.к. в непосредственной близости от АО «Уральская Сталь» имеется Халиловское месторождение серпентинитомагнезитов. Условия проведения опытных спеканий и полученные результаты отражены в работе [132].

При планировании эксперимента исходили из условий получения агломератов двух основностей CaO/SiO_2 (далее B_2) = 1,5 и 1,75. При этом содержание MgO в спеке изменялось от 2 до 4% с шагом 1%. Следует отметить, что высокое содержание кремнезема в составе серпентинитомагнезита предопределяет высокий расход концентрата на спекание, что значительно ухудшает условия окомкования. Поэтому при планировании эксперимента с использованием в качестве магнезиальной добавки 100% серпентинитомагнезита требования к содержанию железа в агломерате были снижены на 1%.

Каждый эксперимент повторялся не менее трех раз с целью исключения систематических ошибок при проведении опытных спеканий по составленному плану. План проведения экспериментов представлен в таблице 5.1. Усредненные результаты экспериментов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.1 - Условия опытных спеканий с серпентинитомагнезитом (СМ)

Показатели	Значения по опытам					
	1СМ	2СМ	3СМ	4СМ	5СМ	6СМ
1	2	3	4	5	6	7
Расчетная основность агломерата CaO/SiO_2	1,5			1,75		
Расчетное содержание MgO в агломерате, %	2	3	4	2	3	4
Расчетное содержание Fe в агломерате, %	52	51	50	51	50	49
Содержание углерода, %	4,25					

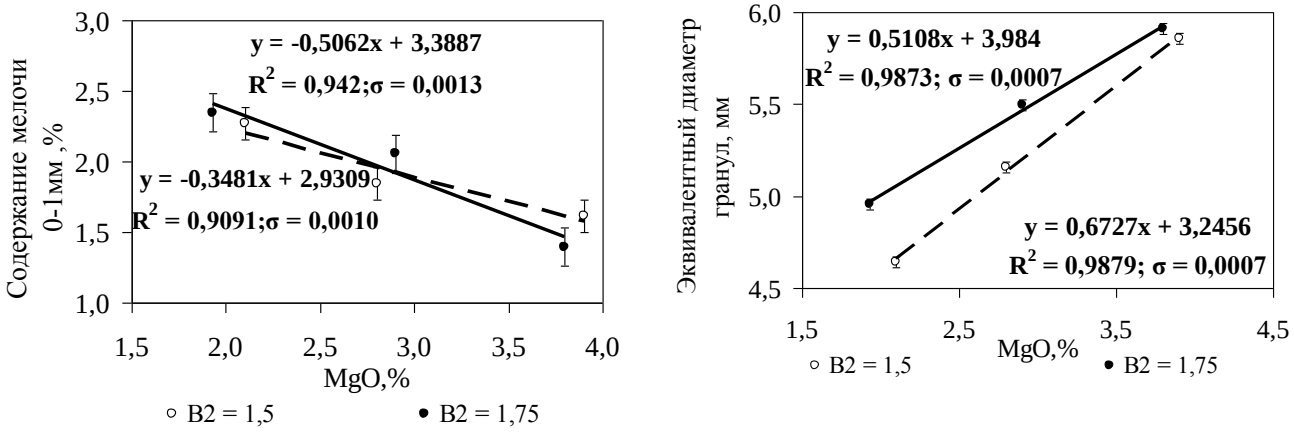
Продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6	7
Расход компонентов аглошихты, кг/т:						
концентрат МГОКа	652,4	706,6	696,6	740,7	712,9	686,3
аглоруда МГОКа	118,2	32,5	11,9	17,9	7,0	1,1
возврат	333,2	329,6	326,4	327,6	324,1	323,6
серпентинитомагнезит	36,5	68,0	97,3	30,9	67,8	97,1
известняк	232,7	240,3	256,6	251,1	274,0	295,5
коксик	55,5	55,6	56,0	56,7	57,3	57,8

Таблица 5.2 - Усредненные результаты опытных спеканий с серпентинитомагнезитом

Показатели		Значения по опытам					
		1СМ	2СМ	3СМ	4СМ	5СМ	6СМ
Фактическая основность агломерата CaO/SiO_2 (B_2)		1,46	1,50	1,59	1,74	1,70	1,78
Фактическое содержание MgO в агломерате, %		2,10	2,80	3,90	1,93	2,90	3,80
Фактическое содержание Fe в агломерате, %		53,00	52,10	50,20	51,20	50,70	50,50
Содержание мелочи 0-1 мм в окомкованной шихте,%		2,27	1,84	1,62	2,35	2,06	1,39
Эквивалентный диаметр гранул окомкованной шихты, мм		4,64	5,16	5,86	4,96	5,49	5,91
Потери при прокаливании аглошихты,%		8,46	8,64	8,99	9,27	9,48	10,26
Относительная усадка слоя, %		6,57	6,57	6,18	8,66	7,94	7,58
Скорость спекания мм/мин		14,58	14,58	13,33	15,95	16,19	12,69
Удельная производительность по годному агломерату, т/м^2·час		0,956	0,934	0,764	1,183	1,177	0,855
Выход годного агломерата, %		76,95	75,13	66,15	80,21	80,21	73,68
Прочность спека на сбрасывание, %		86,03	86,11	85,06	89,41	88,97	87,08
Прочность агломерата, %	на удар	76,00	77,15	80,70	77,30	80,90	82,90
	на истирание	5,30	4,55	3,88	5,40	4,90	4,71

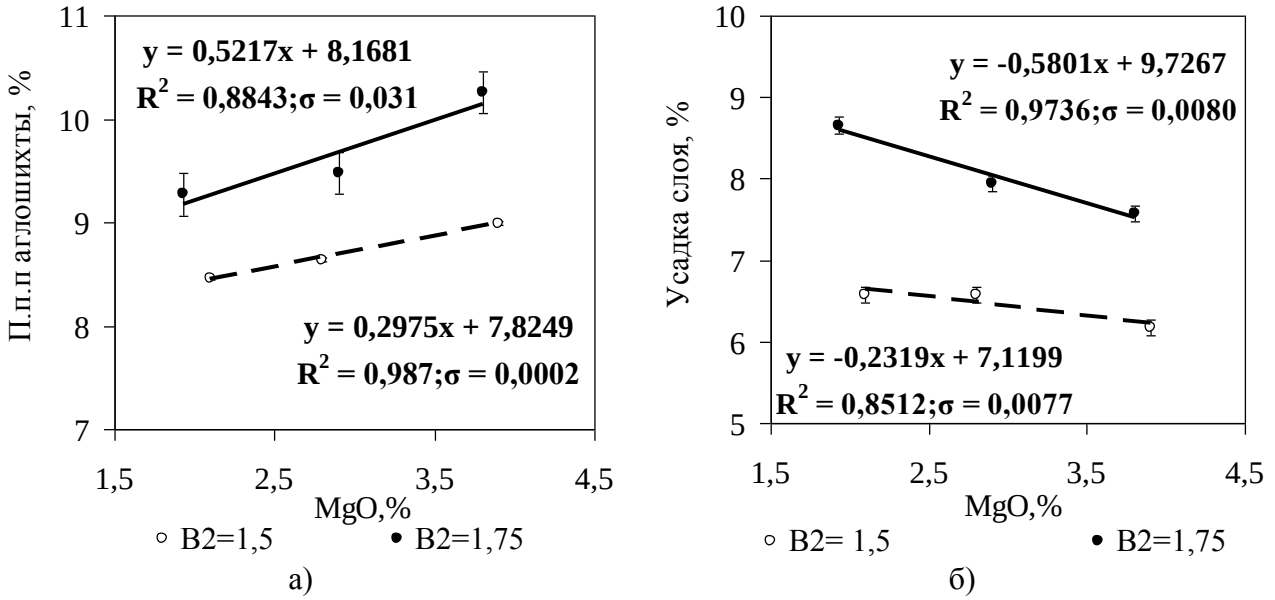
Крупность серпентинитомагнезита, используемого в экспериментах, составляла 0-1 мм, что способствовало улучшению условий окомкования шихты при увеличении его расхода, т.е. с увеличением содержания MgO в агломерате (рисунок 5.1).



а) б)

Рисунок 5.1 - Параметры окомкованной агломерационной шихты

По минералогическому составу серпентинитомагнезит представляет собой водный силикат магния, поэтому с увеличением его расхода в шихте увеличивается содержание потерь при прокаливании (рисунок 5.2, а). Однако, вместо ожидаемого увеличения усадки слоя происходит ее уменьшение (рисунок 5.2,б). При этом значения потерь при прокаливании и усадки в случае с B_2 = 1,75 заметно выше, чем при B_2 = 1,5 ввиду более высокого расхода известняка.



а) б)

Рисунок 5.2 - Влияние содержания MgO в агломерате на изменение потерь при прокаливании аглошихты (а) и относительную усадку слоя (б)

Снижение общей усадки слоя с увеличением расхода серпентинитомагнезита свидетельствует об улучшении газопроницаемости спекаемого слоя и повышения пористости

спека. Последнее подтверждается существенными различиями в макроструктуре полученных агломератов – размеры пор в опытном аглоспеке больше, чем при «базовых» спеканиях с бакальским сидеритом.

Однако, несмотря на улучшение газодинамических условий спекания с увеличением расхода серпентинитомагнезита наблюдается тенденция к снижению скорости спекания и удельной производительности по годному агломерату (рисунок 5.3). Причем при основности CaO/SiO_2 = 1,5 данные показатели ниже, чем при CaO/SiO_2 = 1,75.

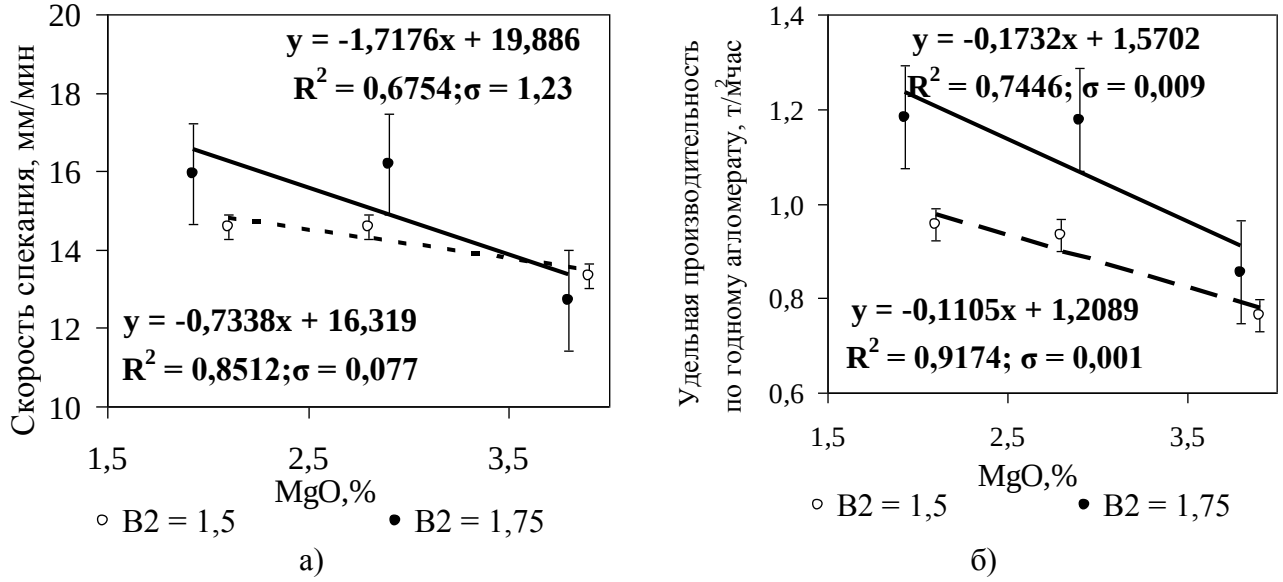
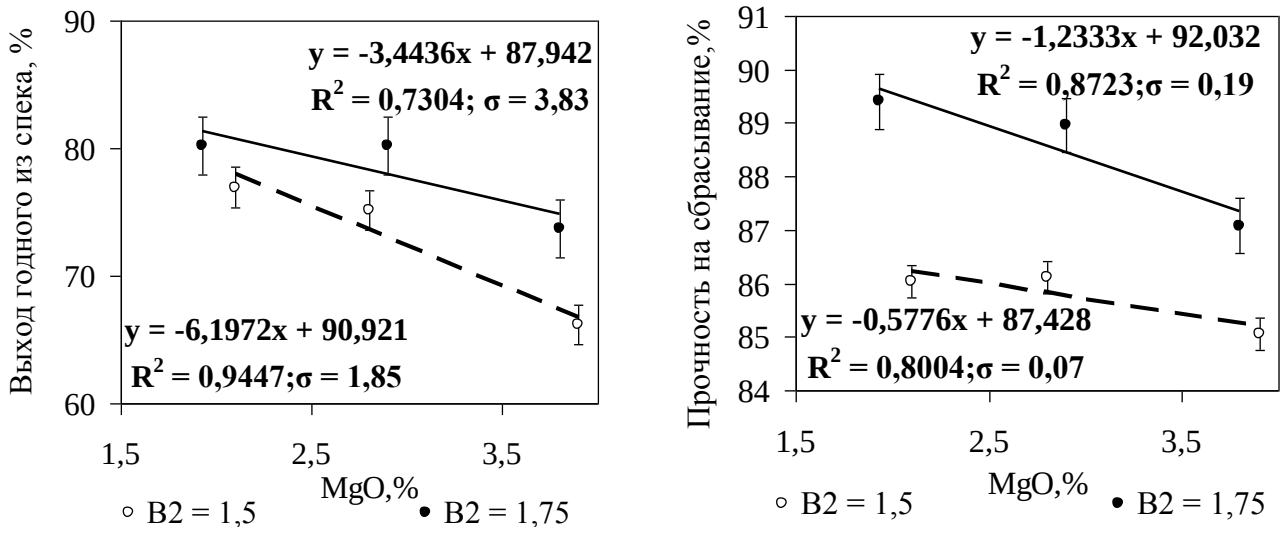


Рисунок 5.3 - Изменение скорости спекания (а) и удельной производительности по годному агломерату (б) с разным содержанием MgO в нем

Выявленная динамика может объясняться особенностями поведения серпентинитомагнезита в процессе спекания. Тонкая фракция серпентинитомагнезита участвует в образовании гранул шихты, на что указывает рост среднего диаметра гранул с увеличением содержания магнийсодержащей добавки (рисунок 5.1, б). В ходе высокоскоростного нагрева шихты, присущего агломерационному процессу, разложение серпентинитов происходит с выделением воды в виде пара (формула 2.3), что вызывает резкое повышение давления внутри гранулы вплоть до ее разрушения. Разрушение гранул снижает газопроницаемость слоя во фронтальной части зоны горения и, соответственно, уменьшает скорость спекания, нивелируя тем самым улучшение газодинамических свойств шихты, полученных на стадии окомкования. Следует отметить, что данный негативный эффект проявляется при добавлении серпентинитомагнезита свыше 3% в пересчете на MgO.

Следствием ухудшения газопроницаемости слоя является снижение скорости спекания, что сказывается на удельной производительности по годному агломерату (рисунок 5.3, б).

Выход годного из спека и его прочность на сбрасывание в обоих случаях снижается с увеличением содержания MgO (рисунок 5.4).

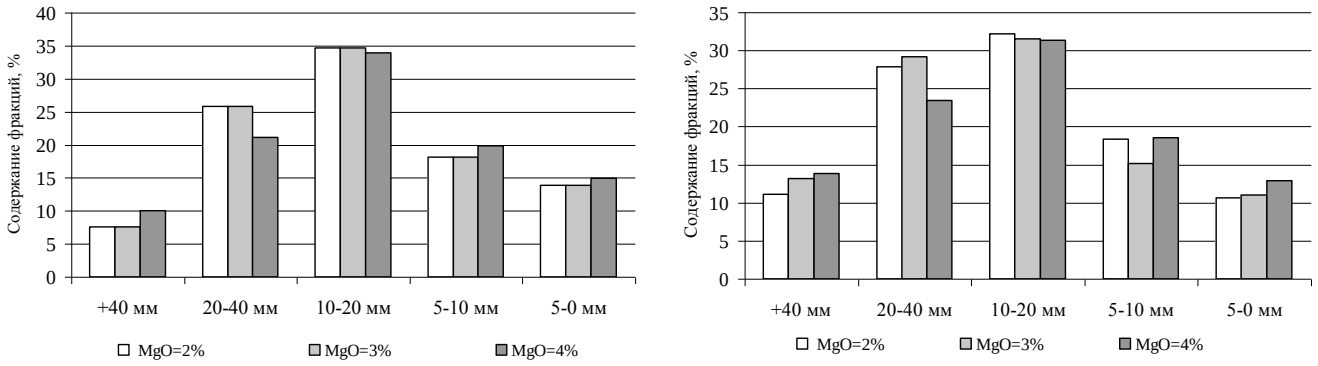


а) б)

Рисунок 5.4 - Выход годного (а) и прочность спека на сбрасывание (б) с разным содержанием MgO в нем

Можно предположить, что основной причиной снижения выхода годного агломерата (рисунок 5.4,а), а также ухудшения показателей прочности на сбрасывание (рисунок 5.4,б) является ограниченное расплавообразование на начальной стадии спекания. Данное предположение подтверждается лучшими показателями по выходу годного и прочности на сбрасывание для агломератов с более высокой основностью B_2=1,75.

Гранулометрический состав опытного агломерата представлен на рисунке 5.5



а) б)

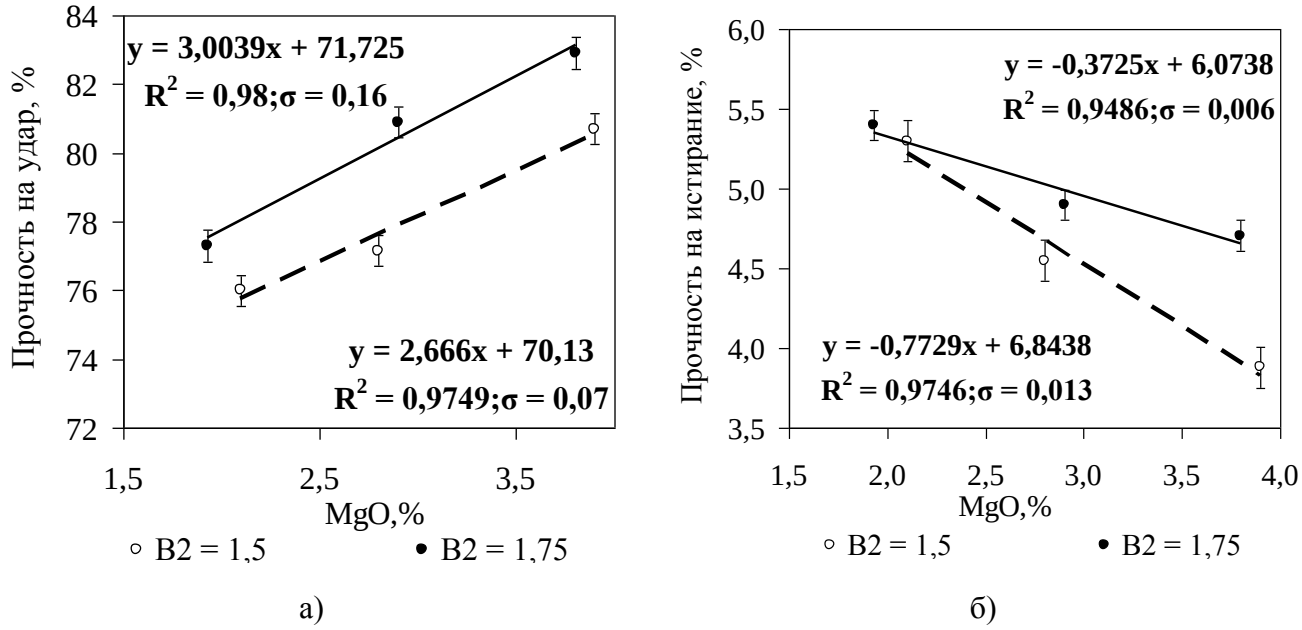
Рисунок 5.5 - Содержание фракций в готовом агломерате основностью B_2 = 1,5 (а) и B_2 = 1,75 (б), полученного с использованием серпентинитомагнезита после сбрасывания

По данным рисунка 5.5 в обоих рассматриваемых случаях отмечается рост не только крупных фракций (более 40 мм), но и мелких (менее 10 мм). При этом доля агломерата крупностью 5-0 мм, не достигает и 15% (в отличие от случая с бакальским сидеритом (рисунок 4.11)), а содержание фракций 20-40 мм, наоборот, превышает 25%.

Оценивая барабанную прочность (рисунок 5.6), следует отметить, что увеличение расхода серпентинитомагнезита благоприятно сказывается на свойствах годного агломерата, что можно объяснить влиянием двух факторов:

1) Агломерат, поступающий на испытание в барабане, обладает большей устойчивостью к механическим нагрузкам ввиду того, что на испытание идет годная фракция агломерата (5-40 мм) после сбрасывания, в процессе которой частично устраняется влияние верхней малопрочной части спека.

2) С увеличением расхода серпентинитомагнезита в шихте возрастает доля форстерита, способного при более высоких температурах в нижней части спека нейтрализовать разрушающее воздействие двухкальциевого силиката [154].



а) б)

Рисунок 5.6 - Прочность агломерата на удар (а) и истирание (б) с разным содержанием MgO в нем

Серия экспериментальных спеканий с использованием серпентинитомагнезита позволила установить, что с увеличением его расхода и повышением содержания магнезии в агломерате (с 2 до 4 %) наблюдается улучшение его барабанной прочности. Одновременно с этим происходит снижение показателей аглопроцесса – скорости спекания, удельной производительности по годному агломерату и выхода годного. Поэтому данный материал целесообразно использовать только для нейтрализации негативного влияния двухкальциевого силиката в области основностей 1,2 – 1,6 ед. [102] с расходом до 40 кг/т, что обеспечивает содержание магнезии в агломерате до 2%.

Для получения качественных агломератов с более высоким содержанием MgO необходимо использовать в дополнение к серпентинитомагнезитам добавки, ускоряющие расплавообразование. Одним из таких материалов может быть бакальский сидерит, в состав которого входят легкоплавкие силикаты [137].

5.2 Особенности микроструктуры агломерата при повышении содержания в шихте серпентинитов

Связка рудных зерен «серпентинитовых» образцов представлена преимущественно стеклофазой ранкинитового состава (спектры 55,66-68 рисунок 5.7, таблица В1, приложение В),

причем по границам ее продолговатых форм образуются кристаллы твердых растворов на основе феррооксерманита $Ca_2FeSi_2O_7$ (спектры 62-65, рисунок 5.7, таблица В1 приложения В).

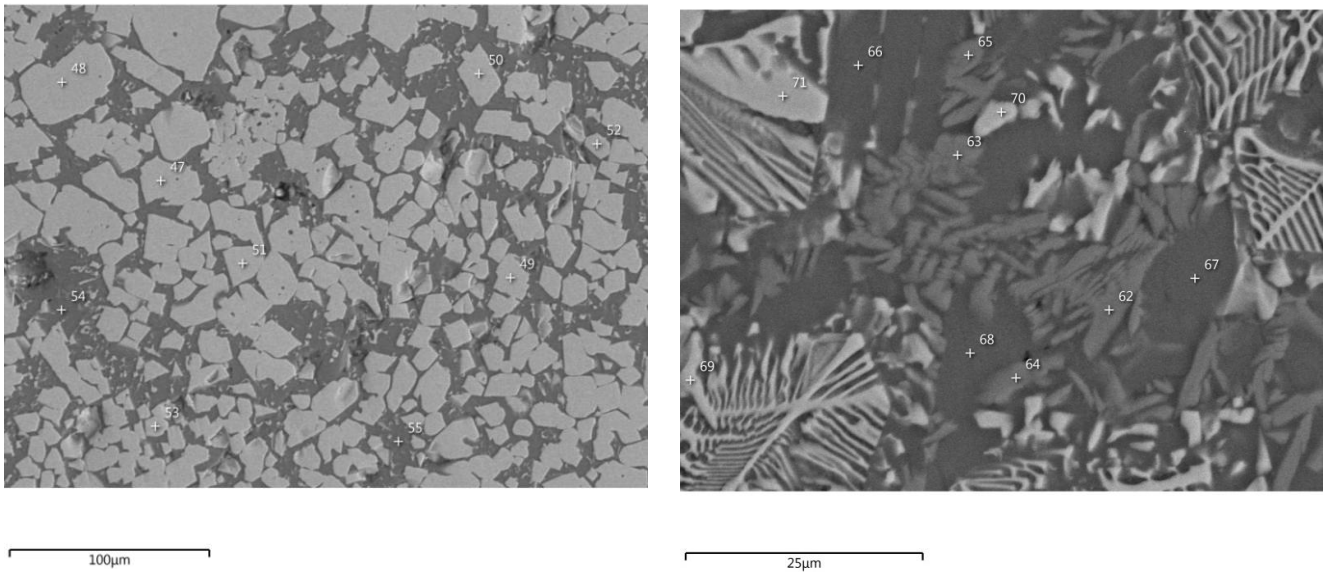


Рисунок 5.7 – Микроструктура агломератов с использованием серпентинитомагнезита (MgO = 2 %, CaO/SiO_2 = 1,5):
Спектры: 47-53,69-71 – магнетит; 54 – низкоосновная стеклофаза (CaO/SiO_2 менее 1,0); 55, 66-68 – стеклофаза ранкинитового состава (CaO/SiO_2 = 1,25 – 1,35); 62-65 – твердые растворы на основе феррооксерманита

В результате, реакции образования двукальциевого силиката β-Ca_2SiO_4 носят ограниченный характер, т.к. оксиды CaO и SiO_2 расходуются преимущественно на построение твердых растворов на основе феррооксерманита.

С увеличением содержания MgO в агломерате до 3% тенденция к образованию твердых растворов на основе феррооксерманита и стеклофазы ранкинитового состава сохраняется, но при этом доля магнетита, выкристаллизовавшегося из расплава, заметно возрастает, что также способствует повышению прочности агломерата, т.к. в этом случае вторичный магнетит совместно с феррооксерманитом препятствуют распространению трещин вместо ферритов (рисунок 5.8, таблица В2 приложения В).

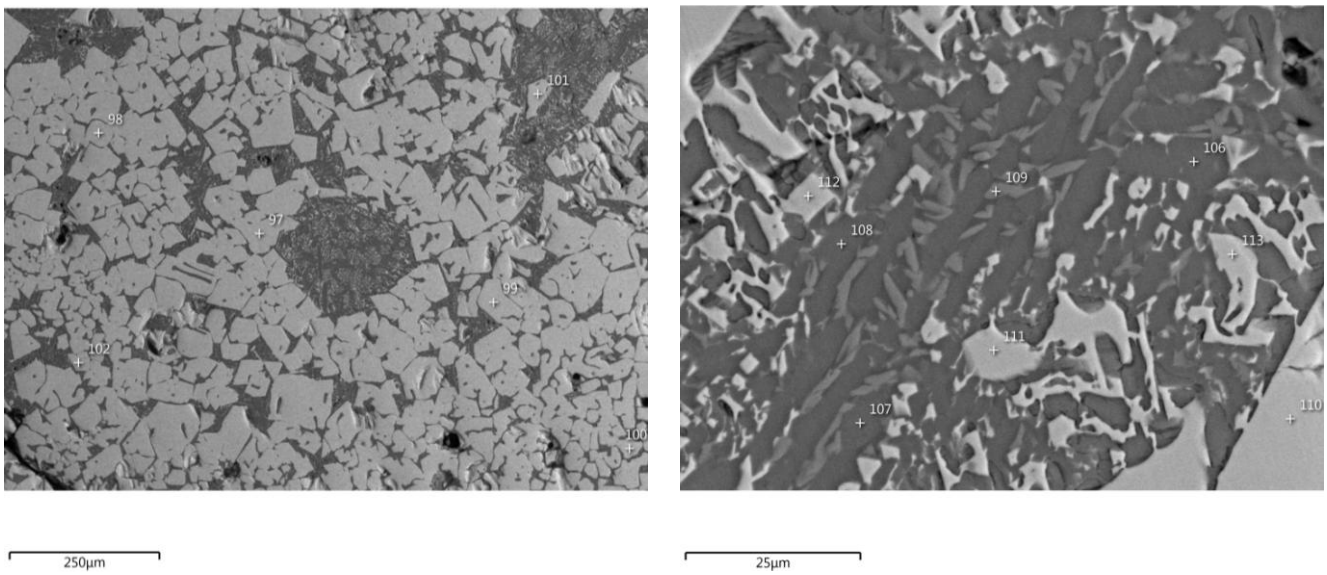


Рисунок 5.8 – Микроструктура агломератов с использованием серпентинитомагнезита (MgO = 3 %, CaO/SiO_2 = 1,5):

Спектры: 97-102,110-113 – магнетит; 106-108 – стеклофаза ранкинитового состава; 109 – твердый раствор феррооркерманита

В агломератах, содержащих 4% оксида магния, основными микроструктурными компонентами, становятся мелкие зерна первичного магнетита, вторичный магнетит и ферриты (рисунок 5.9, таблица В3 приложения В), а доля силикатной связки значительно сокращается.

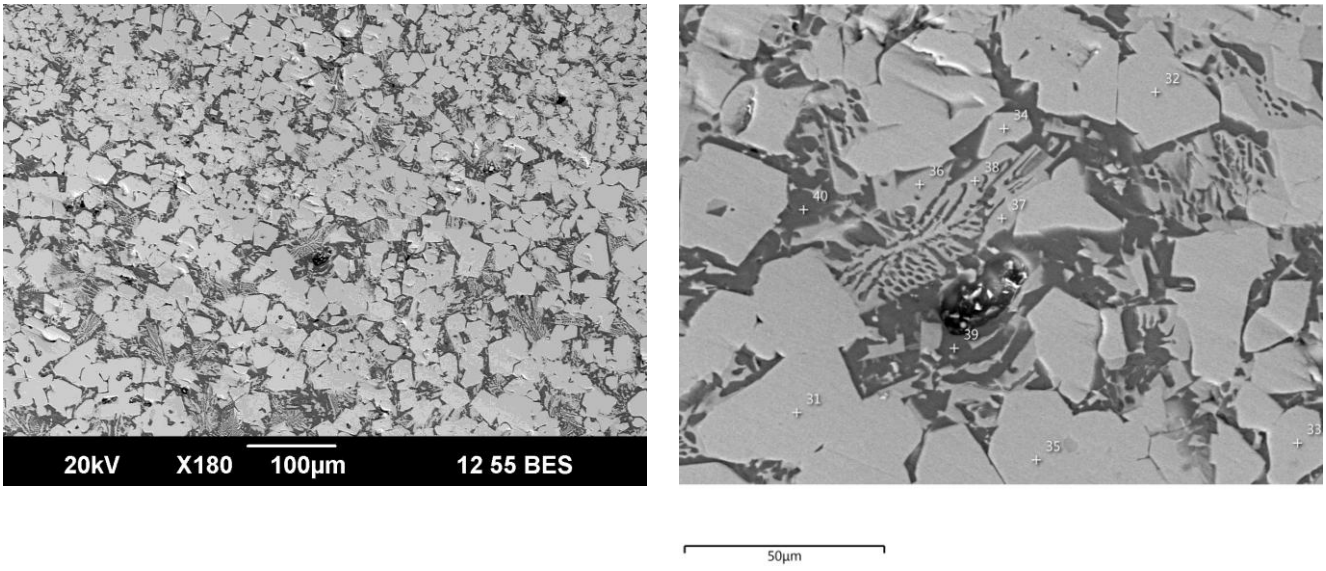


Рисунок 5.9 – Микроструктура агломератов с использованием серпентинитомагнезита (MgO = 4 %, CaO/SiO_2 = 1,5):

Спектры: 31-35 – магнетит; 36-38 – феррит; 39,40 – стеклофаза ранкинитового состава

Агломерат более высокой основности, но с низким содержанием MgO (CaO/SiO_2 = 1,75, MgO = 2 %) обладает достаточно высокими показателями прочности (в сравнении с «базовым» вариантом (1БС)), т.к. в его структуре присутствует прочная ферритная связка, способная нивелировать негативное влияние двухкальциевого силиката (рисунок 5.10, таблица В4 приложения В).

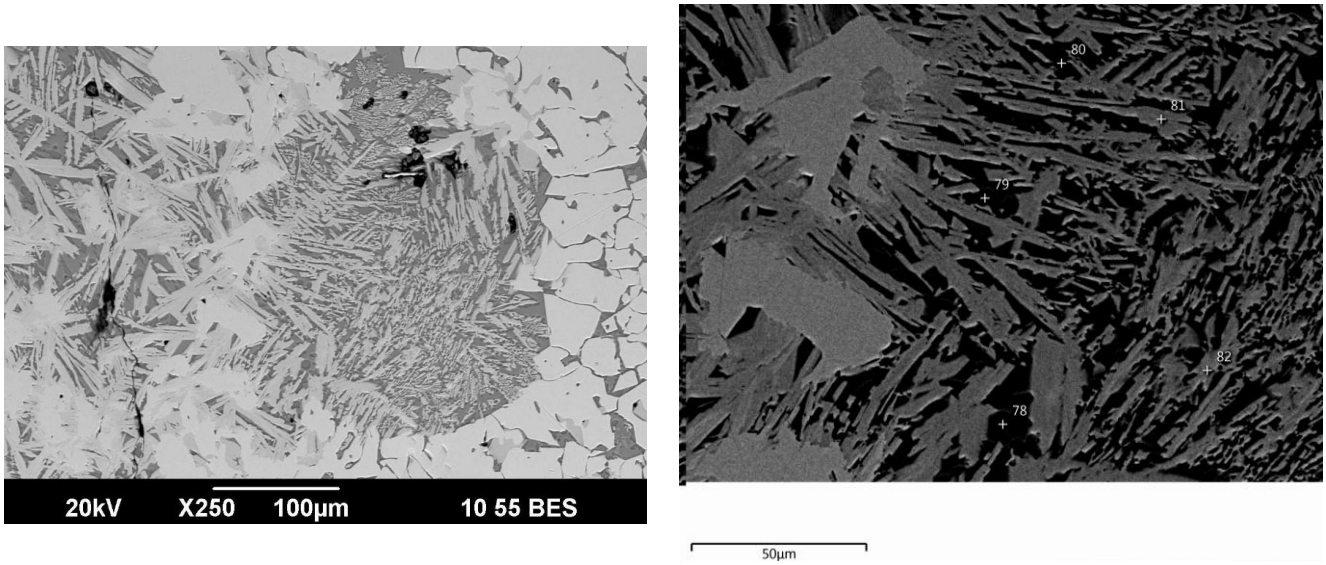


Рисунок 5.10 – Микроструктура агломератов с использованием серпентинитомагнезита (MgO = 2 % CaO/SiO_2 = 1,75):
Спектры: 78-80 – двухкальциевый силикат; 81,82 - феррит

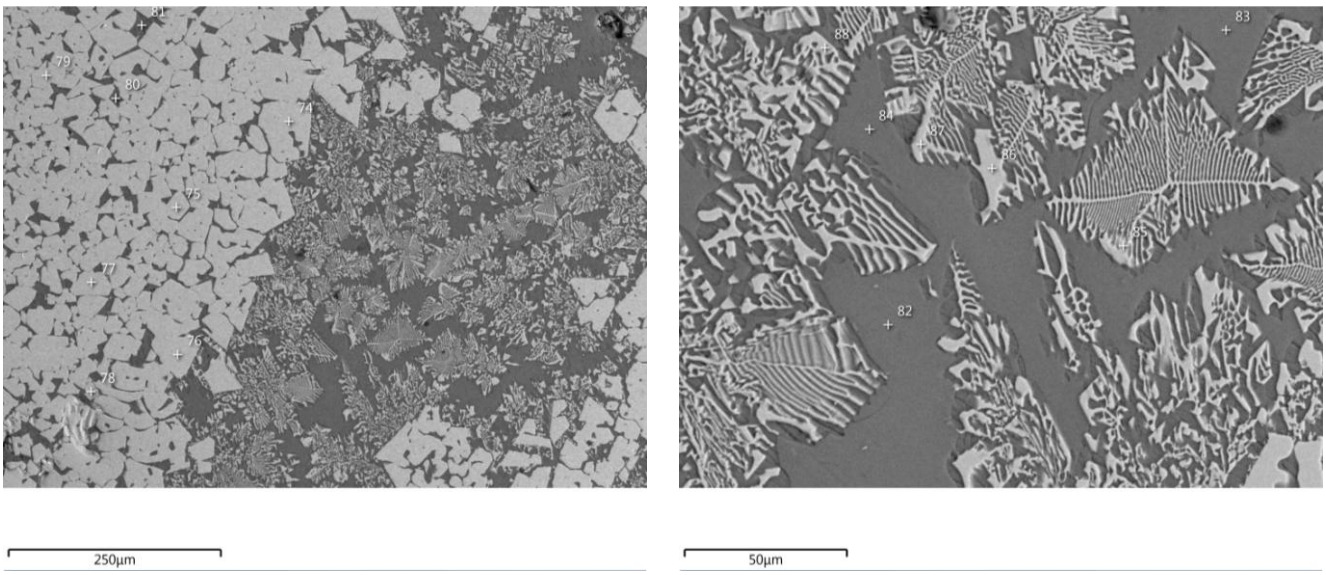


Рисунок 5.11– Микроструктура агломератов с использованием серпентинитомагнезита (MgO = 3 % CaO/SiO_2 = 1,75):
Спектры: 74-79, 86-88 – магнетит, 80-84 – низкоосновная стеклофаза, 85 - феррит

С ростом содержания MgO в спеке до 3% также как в случае с B_2 = 1,5 ед. в микроструктуре агломерата возрастает доля вторичного магнетита и ферритов (рисунок 5.11, таблица В5 приложения В).

С увеличением содержания MgO в агломерате до 4% также, как и в случае с агломератами меньшей основности происходит дальнейший рост доли ферритов и мелкозернистого магнетита (рисунок 4.12, таблица В6 приложения В).

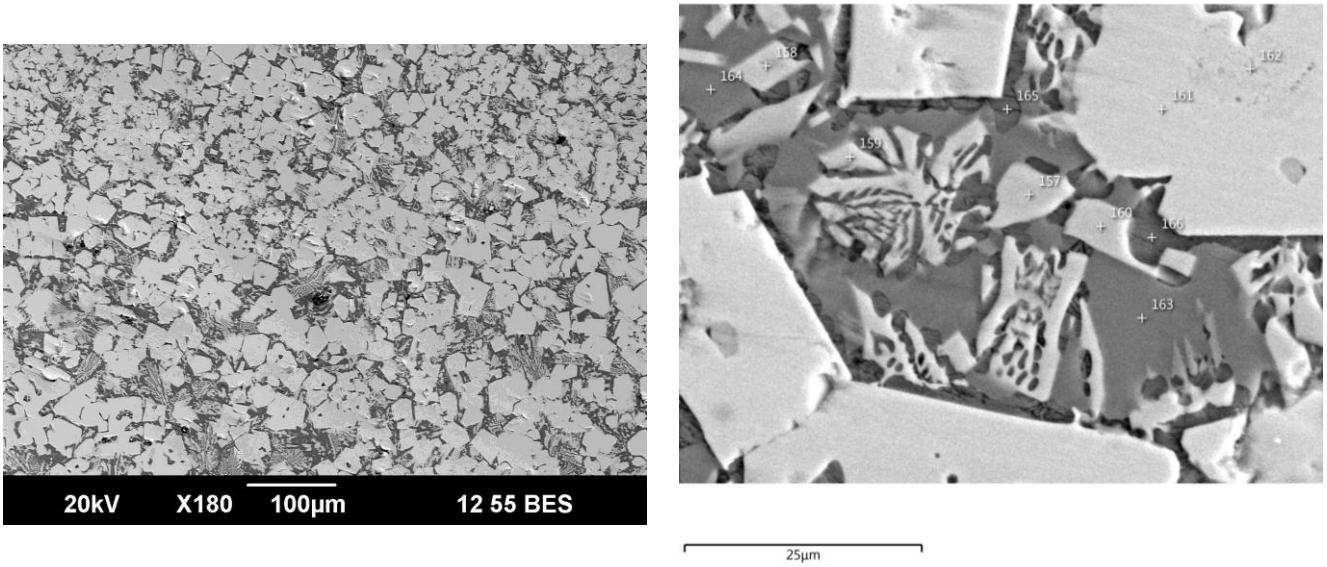


Рисунок 5.12 – Микроструктура агломератов с использованием серпентинитомагнезита (MgO = 4 % CaO/SiO_2 = 1,75):
Спектры: 157-160 – феррит; 161,162 – магнетит; 163,164 – низкоосновная стеклофаза; 165,166 – двухкальциевый силикат

Отдельно следует отметить, что по своей морфологии ферриты агломератов состава MgO = 4 % CaO/SiO_2 = 1,75 схожи с ферритами агломератов меньшей основности с таким же содержанием оксида магния, что указывает на подобие механизма ферритообразования.

Во всех рассматриваемых случаях характерным явлением для микроструктуры агломератов, полученных с использованием в качестве магнезиального флюса серпентинита, является незначительное содержание двухкальциевого силиката.

Наиболее вероятным объяснением влияния магния на изменения микроструктуры в данном случае является то, что согласно Т.Я. Малышевой [44], по мере растворения закиси железа в полукальциевом феррите образуются твердые растворы ферритов с FeO (рисунок 5.13) с изменением их кристаллической структуры.

Кристаллы этих твердых растворов относятся к гексагональной сингонии со структурой типа гексаферритов $2CaO \cdot 2FeO \cdot 6Fe_2O_3$, имеющих в своей кристаллической решетке фрагменты структуры шпинели - магнетита. Замещение иона двухвалентного железа на магний приводит к повышению температуры кристаллизации и, соответственно, более быстрой кристаллизации твердого раствора на основании полукальциевого феррита в магнетитоподобной форме и стабилизации его кристаллической структуры. Способность активного ферритообразования на основе полукальциевого феррита приводит к незначительному содержанию в структуре двухкальциевого силиката.

С точки зрения фазового равновесия по диаграмме $CaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ (рисунок 4.18) наиболее вероятно, что область кристаллизации большей части расплава при увеличении содержания магния в виде серпентинита смещается из области IV ($C_2S+C_2S_3+F$) в область I ($CF_2+CFS+F$).

По результатам многих исследований [50,53,106, 109,111-116] установлено, что MgO может подавлять ферритообразование. По мнению авторов [116] это происходит вследствие того, что в процессе спекания магнезиальных агломератов расплавообразование ограничено, т.к. MgO, переходя в состав рудной фазы, повышает ее температуру плавления и не позволяет оксидам железа переходить в расплав. Однако, во всех этих случаях роли типа магнийсодержащего минерала не предовалось особого значения. Как показало термодинамическое моделирование, и как видно из проведенного исследования микроструктур, вероятность образования ферритов и активное расплавообразование могут быть существенны при добавлении определенных магнийсодержащих флюсов.

Сравнивая изменение микроструктур агломератов, офлюсованных бакальским сидеритом и серпентиномагнезитом, можно утверждать, что серпентиномагнезит активно подавляет образование двухкальциевого силиката из расплава и способствует выделению из расплава крисстолических фаз: при основности $CaO/SiO_2 = 1,5$ и содержании оксида магния до 3% в виде феррооокерманита, при 4% оксида магния в виде ферритов. При повышении основности до $CaO/SiO_2 = 1,75$ во всем исследованном диапазоне содержания оксида магния серпентиномагнезит способствует кристаллизации из расплава ферритов кальция

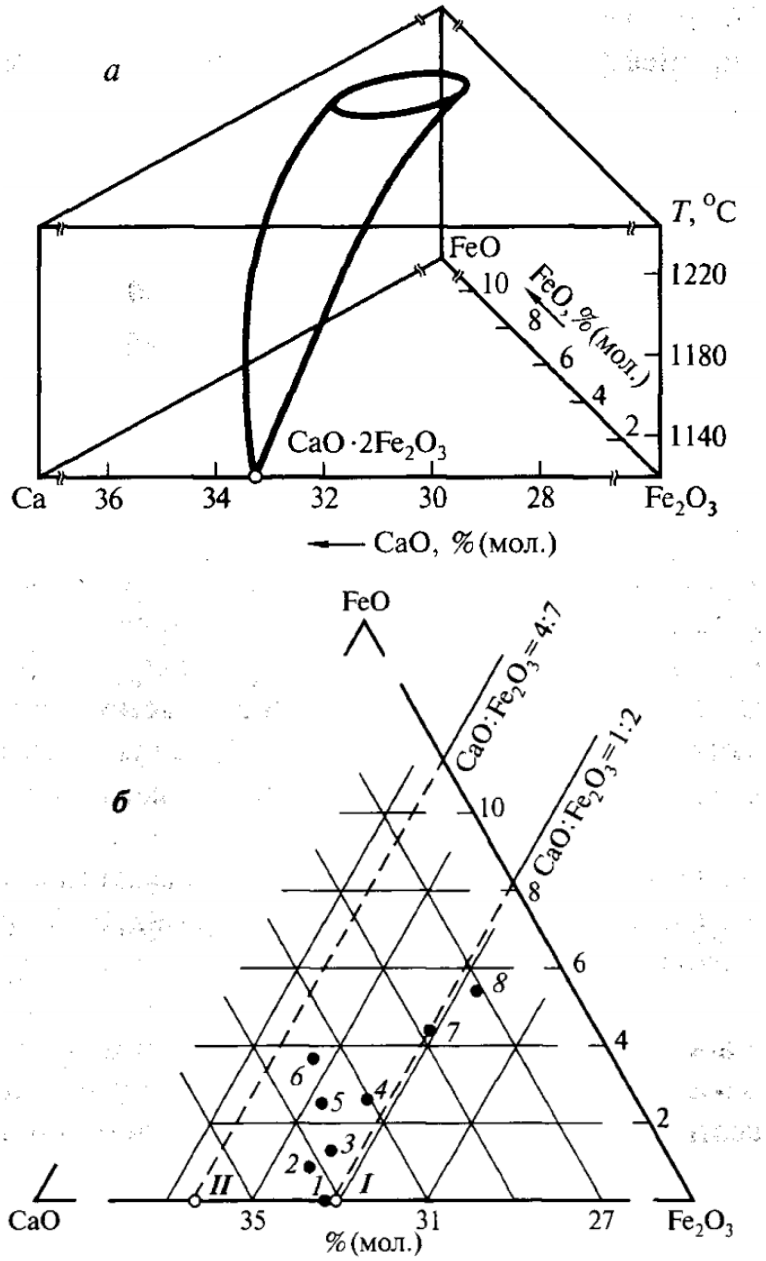


Рисунок 5.13 – Схема политермического объема области существования твердых растворов тройных ферритов с с FeO (CFF'–фазы) на основе полукальциевого феррита в системе CaO-Fe_2O_3-FeO (а) и проекция области однородности CFF'–фазы на концентрационный треугольник системы CaO-Fe_2O_3-FeO при температурах 1130 – 1230 °C [44]

Сравнивая изменение микроструктур агломератов, офлюсованных бакальским сидеритом и серпентиномагнезитом, можно утверждать, что серпентиномагнезит активно подавляет образование двухкальциевого силиката из расплава и способствует выделению из расплава кристалических фаз: при основности CaO/SiO_2 = 1,5 и содержании оксида магния до 3% в виде феррооркерманита, при 4% оксида магния в виде ферритов. При повышении

основности до CaO/SiO_2 = 1,75 во всем исследованном диапазоне содержания оксида магния серпентиномагнезит способствует кристаллизации из расплава ферритов кальция.

5.3 Разработка комбинированного магнийсодержащего флюса и его влияние на параметры спекания агломерата

На основе полученных экспериментальных данных и результатов термогравиметрического анализа был сделан вывод о возможном совместном использовании бакальского сидерита и серпентинитомагнезита в агломерационном процессе. Предварительные расчеты показали, что оптимальным соотношением компонентов (в тепловом отношении) является 1/4, где на одну часть серпентинитомагнезита приходится четыре части сидерита.

При составлении плана экспериментов были определены следующие «начальные» условия:

- химический состав экспериментального агломерата принимался «базовый» (2% MgO и CaO/SiO_2 = 1,5), что соответствует условиям работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» и характеризуется минимальными показателями прочности;

- оптимальное содержание углерода в шихте подбиралось экспериментальным путем для условий содержания FeO в агломерате 10-12%;

- содержание серпентинитомагнезита в магнезиальной смеси изменялось от 0 до 20% с шагом 5%.

Таблица 5.3 – Условия проведения экспериментов с комбинированным магнезиальным флюсом

Параметры	Значения по опытам			
	СМ-5	СМ-10	СМ-15	СМ-20
1	2	3	4	5
MgO в агломерате, %	2,0			
CaO/SiO_2, ед.	1,5			
Fe в агломерате, %	52,0			
Содержание серпентинитомагнезита в смеси, %	5	10	15	20
Содержание углерода,%	4,3	4,25		
Расход компонентов аглошихты, кг/т: концентрат МГОКа	607,6	614,5	620,0	624,6
аглоруда МГОКа	119,8	119,4	119,2	119,0
возврат и отсев	328,5	329,2	329,8	330,3
Известняк	223,1	224,5	225,7	226,7
Коксик	57,20	57,00	56,90	56,80
Аглоруда БРУ	113,4	96,2	83,3	70,8
Серпентинитомагнезит	5,8	10,5	14,2	17,3

Каждый эксперимент повторялся не менее 3 раз. Условия и усредненные результаты опытных спеканий представлены в таблицах 5.3 и 5.4.

Таблица 5.4 – Усредненнные результаты опытных спеканий с комбинированным магнезиальным флюсом

Показатели		Значения по опытам			
		СМ-5	СМ-10	СМ-15	СМ-20
Фактическая основность агломерата CaO/SiO_2 (B_2)		1,57	1,59	1,58	1,56
Фактическое содержание MgO в агломерате, %		2,1	2,0	2,3	2,3
Фактическое содержание Fe в агломерате, %		52,1	52,2	52,2	52,1
Содержание мелочи 0-1 мм в окомкованной шихте,%		3,34	2,02	0,96	1,36
Эквивалентный диаметр гранул окомкованной шихты, мм		4,43	4,88	5,51	5,26
Потери при прокаливании аглошихты,%		10,69	10,48	10,17	9,98
Относительная усадка слоя, %		10,23	10,47	8,76	7,0
Скорость спекания мм/мин		18,05	16,83	16,19	14,91
Удельная производительность по годному агломерату, т/м^2·час		1,040	1,057	1,032	0,992
Выход годного агломерата, %		73,05	75,79	72,33	75,17
Прочность спека на сбрасывание, %		85,38	84,94	86,04	86,07
Прочность агломерата, %	на удар	67,0	72,0	71,9	72,7
	на истирание	5,49	5,30	5,11	4,90

.

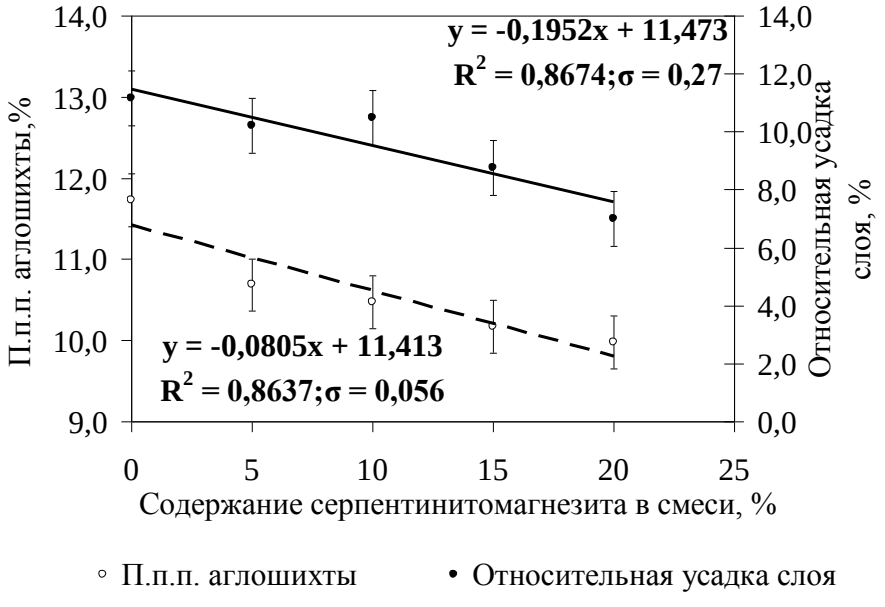


Рисунок 5.14 – Влияние содержания серпентинитомагнезита в магнезиальной смеси на изменение потерь при прокаливании аглошихты и относительную усадку слоя

Данные, представленные в таблице 5.4, показывают, что замена бакальского сидерита на серпентинитомагнезит в аглошихте для условий содержания 2% MgO в агломерате оказывает положительное влияние на прочностные свойства агломерата, однако, технологические

параметры аглопроцесса (скорость спекания, выход годного и производительность) имеют тенденцию к ухудшению

Для определения оптимального соотношения компонентов в магнезиальной смеси были построены зависимости всех рассматриваемых показателей от содержания серпентинитомагнезита в комбинированном флюсе (рисунки 5.16- 5.19).

Из рисунка 5.14 следует, что увеличение доли серпентинитомагнезита в смеси способствует уменьшению потерь при прокаливании (п.п.п) и, соответственно, относительной усадки слоя.

Зависимости скорости спекания и удельной производительности по годному агломерату от состава смеси (рисунок 5.15) показывают, что увеличение в них доли магнезиального материала на основе силиката магния ведет к монотонному снижению рассматриваемых показателей.

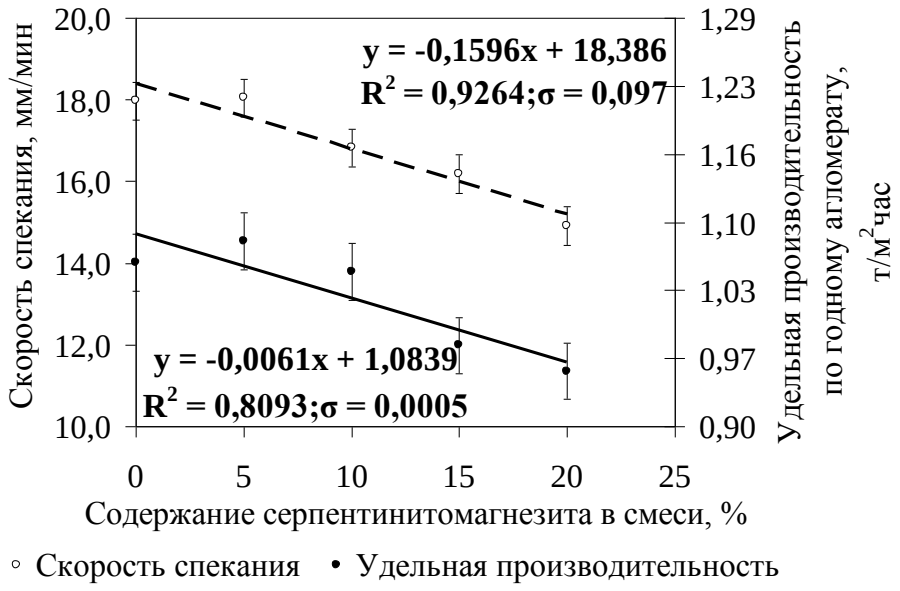


Рисунок 5.15 – Изменение скорости спекания и удельной производительности по годному агломерату в зависимости от доли серпентинитомагнезита в смеси

Использование серпентинитомагнезита в смеси благоприятно сказывается как на прочности агломерата после сбрасывания, так и на выходе годного из спека (рисунок 5.16).

Оценивая изменения гранулометрического состава готового агломерата при увеличении содержания серпентинитомагнезита в составе комбинированного флюса (рисунок 5.17), следует отметить, что доля фракций 20-40 мм и 10-20 мм возрастает на всем рассматриваемом интервале. Количество более мелкого агломерата (5-10 мм) в случае со смесями СМ-15 и

СМ-20 превышает количество этой же фракции в «базовом» варианте. При этом доля мелочи 5-0 мм при добавлении серпентинитомагнезита заметно меньше, чем в случае с бакальским сидеритом.

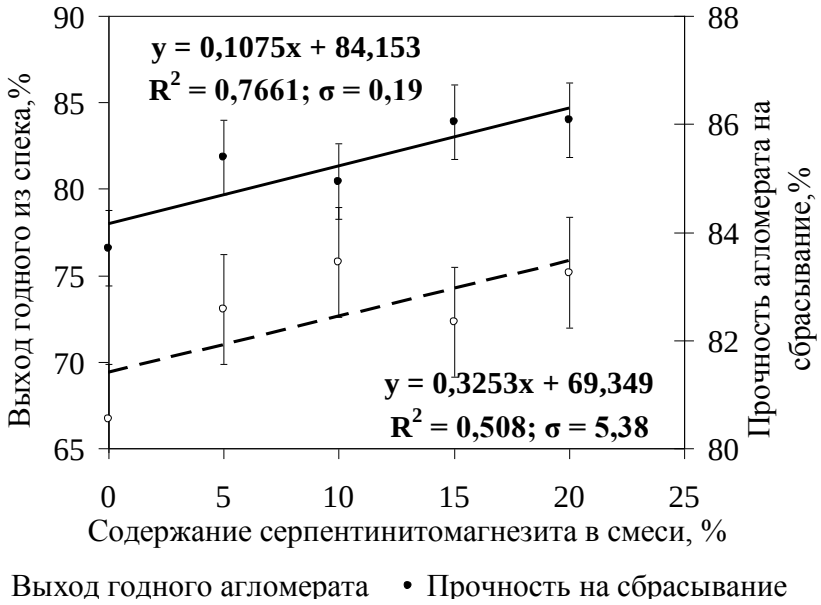


Рисунок 5.16 – Выход годного и прочность спека на сбрасывание с разным содержанием серпентинитомагнезита в смеси

Результаты барабанных испытаний (рисунок 5.18) показывают, что максимальный рост прочности агломерата на удар наблюдается при содержании сперпентинитомагнезита в смеси до 20%.

Таким образом, сопоставление полученных результатов по всем показателям позволяет сделать вывод, что замена части бакальского сидерита серпентинитомагнезитом в пределах 5-10% позволяет существенно повысить выход годного из спека, обеспечить оптимальный гранулометрический состав готового агломерата и улучшить его прочностные показатели при незначительном снижении скорости спекания и удельной производительности. Полученные выводы отражены в работе [133].

Качество агломерата, полученного с использованием комбинированного флюса, оценивалось не только сравнением его прочностных характеристик в холодном состоянии, но и показателей восстановимости (рисунок 5.19).

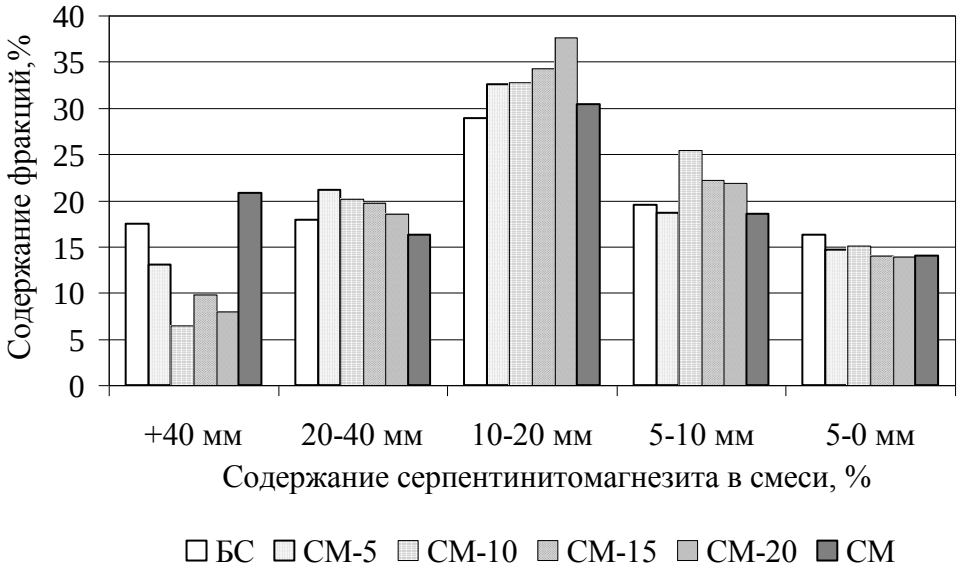


Рисунок 5.17 - Содержание фракций в готовом агломерате «базового» химического состава, полученного с использованием разных магнезиальных компонентов:

Используемый магнезиальный компонент: БС – 100% бакальский сидерит; СМ-5 – комбинированный флюс, содержащий 95% бакальского сидерита и 5% серпентинитомагнезита; СМ-10 - комбинированный флюс, содержащий 90% бакальского сидерита и 10% серпентинитомагнезита; СМ-15 - комбинированный флюс, содержащий 85% бакальского сидерита и 15% серпентинитомагнезита; СМ-20 - комбинированный флюс, содержащий 80% бакальского сидерита и 20% серпентинитомагнезита; СМ - 100% серпентинитомагнезит

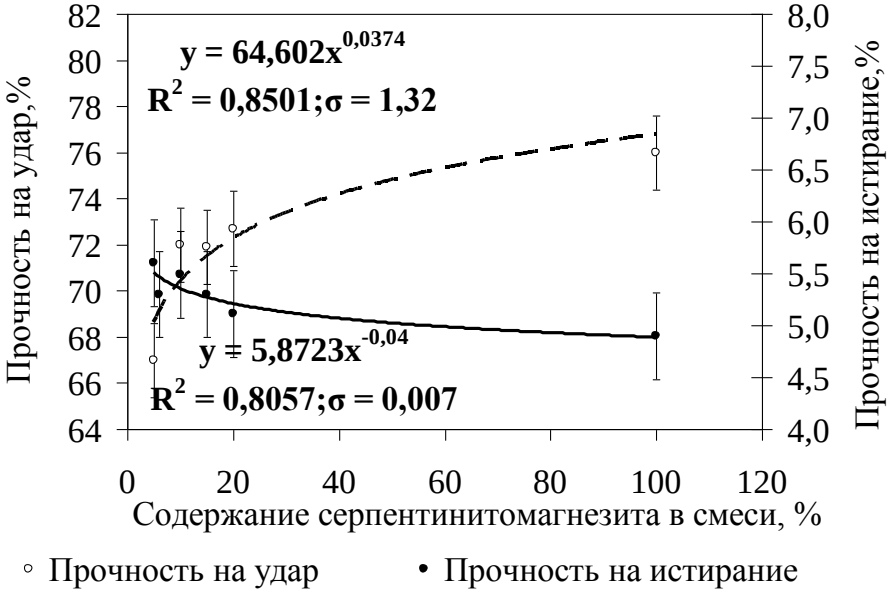


Рисунок 5.18 – Прочность агломерата на удар и истирание с разным содержанием серпентинитомагнезита в смеси

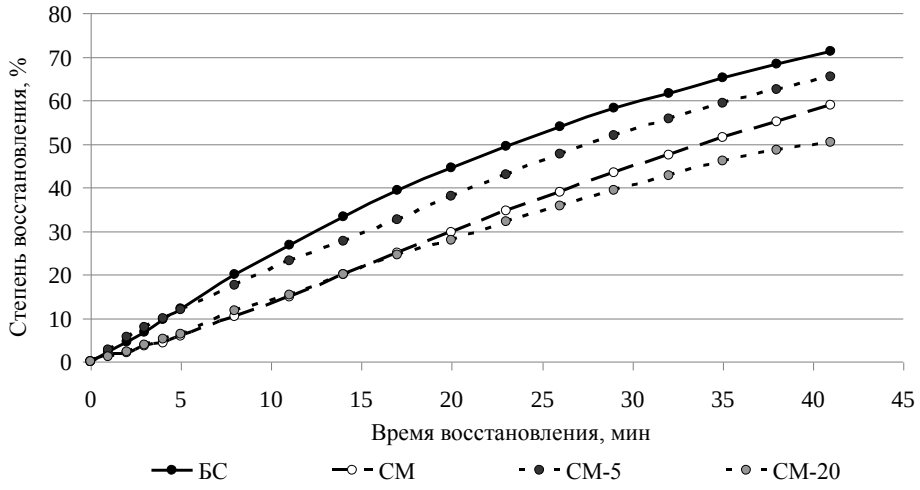


Рисунок 5.19– Степень восстановления магнезиальных агломератов, полученных с использованием 100% бакальского сидерита (БС), серпентинитомагнезита (СМ) и комбинированного флюса при разном соотношении серпентинита в нем (СМ-5 и СМ-20)

Так, степень восстановления «сидеритовых» образцов (71%) выше, чем в случае с серпентинитомагнезитом и комбинированными флюсами разного состава. Наименьшие значения наблюдались у агломератов, полученных с использованием комбинированного флюса, содержащего 80% бакальского сидерита и 20% серпентинитомагнезита (СМ-20). Здесь следует сказать, что длительность опускания шихтовых материалов от колошника до горизонта фурм в доменной печи составляет 4-5 ч. [8], а увеличение содержания MgO в агломерате способствует росту температуры его размягчения [95,98,109,111,113,114]. Соответственно, период косвенного восстановления длится не менее 3 ч., и отмеченное снижение восстановимости для условий реального доменного процесса не существенно.

Оценка прочности опытного агломерата при восстановлении (RDI) позволила установить, что полная замена бакальского сидерита на серпентинитомагнезит сопровождается некоторым снижением рассматриваемого показателя по RDI +5 (таблица 5.5), в то время, как рост доли серпентинитомагнезита в составе комбинированного флюса до 10% способствует улучшению «горячей» прочности по всем рассматриваемым показателям.

Таблица 5.5 – Показатели прочности проб опытных агломератов при восстановлении

Показатель	Значения по опытам, %			
	БС	СМ-5	СМ-10	СМ
RDI +10	53,7	54,4	60,7	62,1
RDI +5	90,2	90,4	92,3	87,5
RDI -0.5	2,42	2,35	2,0	1,7

Таким образом, показатели прочности агломерата при восстановлении дают возможность утверждать, что использование комбинированного флюса СМ-10 является оптимальным вариантом технологии спекания магнезиальных агломератов, что согласуется с ранее полученными результатами.

При сравнении изменений в микроструктуре экспериментального спека (рисунок 5.20) по сравнению с микроструктурой агломерата, офлюсованного бакальским сидеритом, следует отметить, что применение в составе комбинированного флюса серпентинитомагнезита позволяет использовать его способность к преобразованию гетерогенного расплава, характерного для микроструктуры «сидеритовых» агломератов, в гомогенный расплав ранкинитового состава, кристаллизация которого сопровождается образованием твердых растворов на основе феррооркерманита, выполняющего роль носителя прочности при отсутствии ферритов (рисунок 5.20, таблица Г1 приложения Г).

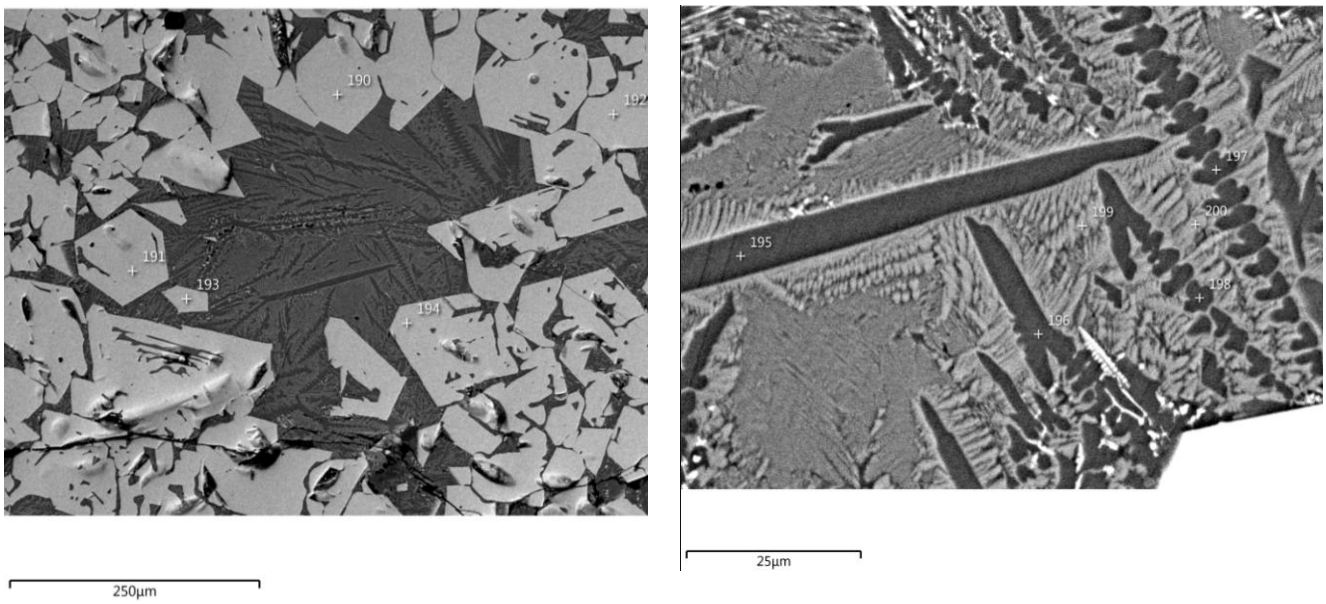


Рисунок 5.20 – Микроструктура агломератов «базового» химического состава, полученных с использованием комбинированного флюса СМ-10
(90% сидерита БРУ и 10% серпентинитомагнезита):
Спектры: 190-194 – магнетит; 195-198 – стеклофаза ранкинитового состава; 199,200 – твердые растворы на основе феррооркерманита

Сравнивая микроструктуры агломератов одного химического состава (MgO = 2%, B_2 = 1,5 ед.), полученных с использованием 100% серпентинитомагнезита (рисунок 5.7, таблица В1) и комбинированного флюса (рисунок 5.20, таблица Г1) следует отметить, что во втором случае в структуре присутствуют крупные рудные зерна и значительно больший объем

силикатной связки, занятый твердыми растворами феррооккерманита. При использовании 100% серпентинитомагнезита рудные зерна имеют меньший размер и распределены в объеме силикатной связки равномернее, чем и следует объяснять более высокие показатели прочности таких агломератов.

5.4 Выводы

1) Экспериментальные спекания агломератов при постоянстве содержания оксида кальция и повышении содержания магния, контролируемого расходом серпентинитомагнезита, позволили выявить положительное влияние экспериментальной добавки на барабанную прочность агломерата, как в случае с основностью по CaO/SiO_2 = 1,5 так и 1,75 ед. При этом, с ростом содержания MgO было отмечено ухудшение показателей процесса спекания (скорости спекания, выхода годного, прочности на сбрасывание и удельной производительности), что обусловлено ухудшением условий расплавообразования в верхних слоях спекаемой шихты.

2) На основе анализа микроструктуры исследуемых агломератов были установлены причины заметного улучшения барабанной прочности: в агломератах состава «провальной» прочности (MgO = 2%, B_2 = 1,5) вместо интенсивного развития процессов образования двухкальциевого силиката, большее распространение получает кристаллизация твердых растворов феррооккерманита в матрице силикатного расплава ранкинитового состава. Дальнейшее увеличение содержания как MgO, так и CaO в агломерате ведет к постепенной смене силикатной связки на более прочную - ферритную.

3) Эксперименты с комбинированным магнезиальным флюсом, представляющим собой смесь бакальского сидерита и серпентинитомагнезита в разных соотношениях, показали, что прочностные характеристики готового агломерата заметно улучшаются в сравнении с «базовым» агломератом. На основе проведенных опытных спеканий установлено оптимальное соотношение бакальского сидерита и серпентинитомагнезита в магнезиальной смеси (90:10, соответственно). Использование таких смесей способствует упрочнению агломерата без заметного ухудшения показателей процесса спекания.

4) Оценка показателей восстановимости агломератов и их прочности при восстановлении подтвердила целесообразность использования комбинированного флюса СМ-10 в качестве магнийсодержащего компонента агломерационной шихты при производстве магнезиального агломерата.

6 Опытно-промышленные спекания магнезиального агломерата в условиях АО «Уральская Сталь»

6.1 Анализ условий работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь»

В состав агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» входят шихтовое и агломерационное отделения. Шихтовое отделение включает в себя участки выгрузки сырья, усреднительный склад и склад известняка, корпуса: дробления известняка, измельчения топлива, обжига извести, дозировки и первичного смешивания. Здесь выполняется следующий ряд операций:

- усреднение железорудных материалов, известняка и отходов металлургического производства, вовлекаемых в процесс агломерации;

- дробление известняка и топлива до крупности 0-3 мм на молотковых и валковых дробилках соответственно;

- обжиг известняка на конвейерной обжиговой машине;

- автоматизированное дозирование компонентов агломерационной шихты;

- смешивание и предварительное увлажнение агломерационной шихты в барабанном смесителе СБ-2,8×6.

Агломерационное отделение состоит из:

- участка спекания агломерата, на котором осуществляется окомкование и доувлажнение аглошихты в барабанных окомкователях СБ-2,8×6, с последующей загрузкой ее на спекательные тележки конвейерных агломашин площадью спекания 84 $м^2$, зажигание и спекание (загрузка шихты производится без «постели», функцию которой частично выполняют крупные фракции шихты, скатывающиеся в результате сегрегации);

- участка сортировки и охлаждения агломерата, предназначенного для дробления готового спека на валковых дробилках с отделением горячего возврата фракции 8-0 мм и охлаждения годного агломерата фракции более 8 мм в кольцевых охладителях;

- участков загрузки агломерата в агловозы и шихтоподачи, выполняющих функции по транспортировке годного агломерата в доменный цех агловозами или по системе конвейеров.

Технологические возможности действующего оборудования во многом определяют технико-экономические показатели работы цеха и качество продукции, однако, являются не единственным значимым фактором производства. Вторым таким фактором является сырьевое обеспечение предприятия. При этом следует отметить, что сырьевые условия работы цеха

всегда подвержены динамичному варьированию, обусловленному ценовой политикой, территориальным расположением поставщика, а также значительными изменениями химического состава сырья, в результате постепенной выработки того или иного месторождения. Поэтому в данной работе была проведена оценка сырьевых условий работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» и компонентного состава агломерационной шихты.

6.1.1 Оценка сырьевых условий работы цеха и компонентного состава шихты

Оценка сырьевого обеспечения цеха и компонентного состава аглошихты проводилась по данным технических отчетов за период с октября 2009 г. по декабрь 2015 г. (таблица А1, приложение А). В указанный период времени в производстве были использованы две разновидности магнийсодержащих флюсов – доломит Челябинского месторождения и аглоруда Бакальского рудоуправления (БРУ). Данные по гранулометрическому и химическому составу основных компонентов агломерационной шихты представлены соответственно в таблицах А1 и А2 (Приложение А).

Из производственных данных, представленных в таблицах А1 - А3 (Приложение А), видно, что основными железорудными компонентами аглошихты являются руды и концентраты железистых кварцитов (Михайловского и Лебединского ГОКов). При этом состав основных рудных компонентов изменяется в зависимости от сезона: в зимний период времени используется концентрат «доменный» Михайловкого ГОКа, представляющий собой смесь концентрата магнитной сепарации и аглоруды в соотношении 75:25%, что обеспечивает пониженную влажность продукта, благоприятную для его транспортировки в зимнее время. Также в производство вовлекаются железосодержащие отходы металлургического производства (отсевы агломерата, окатышей, брикетов, шлам, окалина, колошниковая пыль и др.).

Для офлюсования агломерата используется известняк Аккермановского месторождения и известь собственного производства. Источниками топлива являются коксовая мелочь доменного цеха (ДЦ) и коксохимического производства (КХП).

Опыт работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» с разными магнезиальными добавками (доломитом и аглорудой БРУ) позволил выявить следующие отличительные черты двух технологий:

- расход сидерита БРУ в два раза превышает расход доломита, что обусловлено более высоким содержанием MgO в доломите (таблица А3, приложение А);

- при использовании доломита в процесс вовлекались более богатые по содержанию железа концентраты Лебединского ГОКа (таблица А3, приложение А) и увеличивался расход окалины;

- бакальский сидерит содержит в составе значительное количество фракций 3-5 мм, улучшающих окомкование (таблица А2, приложение А);

- более высокие расходы сравнительно бедной по содержанию железа аглоруды Михайловского ГОКа при работе с доломитом обусловлены, вероятно, необходимостью улучшения условий окомкования за счет внесения кусковых фракций – центров окомкования гранул (таблица А2, приложение А);

- в бакальском сидерите содержится значительное количество крупных фракций (более 10 мм), ухудшающих усреденение аглошихты, а также усвоение их в процессе спекания и как следствие ухудшающих равномерность состава готового агломерата и его прочностные свойства (таблица А2, приложение А);

- расход твердого топлива при использовании доломита заметно выше, чем в случае с сидеритом, что с одной стороны объясняется необходимостью больших затрат тепла на разложение изоморфной смеси $(Mg,Ca)CO_3$ в сравнении с $(Fe,Mg)CO_3$, а с другой – более высоким уровнем основности агломерата (см. таблица А5, приложение А);

- в летний период в обоих случаях наблюдается пониженный расход топлива, что объясняется более благоприятными тепловыми условиями при подготовке шихты к спеканию.

- в обожженной извести содержится от 16 до 25% п.п.п., что свидетельствует о ее низкой степени обжига (40 – 60%), это объясняется неудовлетворительным гранулометрическим составом известняка, поступающего на обжиг – доля фракций более 10 мм в среднем составляет 28% (таблица А2, приложение А)

- Доля мелких фракций в известняке и коксике (3 – 0 мм) по суммарным средним значениям не превышает соответственно 90% и 83%, что свидетельствует о недостаточно эффективном дроблении материалов.

6.1.2 Оценка технико-экономических показателей работы цеха и качества агломерата

Основные технико-экономические и технологические показатели работы цеха, а также качество агломерата за исследуемый период оценивались по отчетным данным, представленным в таблицах А4, А5 (Приложение А).

По данным, представленным в таблице А4 (Приложение А), о технико-экономических и технологических показателях работы цеха в разные периоды можно сделать следующие выводы:

- содержание тонкозернистых концентратов в шихте, офлюсованной доломитом, значительно выше, чем в шихте с бакальским сидеритом, что согласуется с данными таблице А1 (Приложение А1).

- высота слоя шихты с доломитом заметно меньше, чем с сидеритом, ввиду ухудшения газодинамических условий аглопроцесса, связанного с увеличением в ее составе доли тонкозернистых концентратов и подтверждающегося более высокими показателями разряжения и меньшей вертикальной скоростью спекания;

- в зимний период температура шихты в обоих случаях не превышает 50^{o}С (по усредненным значениям), что является причиной снижения рабочей высоты слоя (относительно высоты слоя летнего периода) для улучшения тепловых условий стекания;

- более высокая влажность шихты в случае с доломитом объясняется, главным образом, повышенной долей тонкозернистых концентратов в шихте, требующих для окомкования повышенного расхода воды;

- более высокое содержание углерода в шихте с доломитом объясняется повышенной основностью производимого агломерата и более высокой потребностью в тепле на разложение карбонатов (Mg,Ca)CO_3;

- удельная производительность агломашин в период использования бакальского сидерита выше, чем при работе с доломитом, что объясняется лучшей газопроницаемостью шихты из-за более благоприятных условий окомкования (меньше доля концентрата в шихте);

- сравнительно невысокий выход годного из спека при вовлечении в процесс бакальских сидеритов обусловлен повышенной долей крупных фракций, плохо усваиваемых в процессе спекания.

Оценивая качество агломерата (таблица А4, приложение А), можно отметить следующие особенности:

- низкое содержание железа (52±2%), обусловленное составом применяемых железорудных материалов;

- содержание MgO в агломерате, определяемое требованиями доменного цеха, изменяется в широких пределах (от 1,30% до 2,80%) при среднем значении 1,9-2,2%;

- относительно невысокое содержание вредных примесей, определяемое «чистотой» исходных компонентов шихты, причем агломераты, полученные с использованием сидерита, содержат в своем составе меньшее количество серы и фосфора;

- основность агломерата по отношению CaO/SiO_2 так же, как и содержание MgO определяется требованиями доменного цеха. При использовании доломита данный показатель по усредненным данным сравнительно высок – от 1,75 до 2,4 ед., что предопределяет высокий расход топлива (таблица А1, А4, приложение А);

- показатели прочности агломерата с использованием доломита более стабильные, по сравнению с бакальским сидеритом, однако, в обоих случаях прочность на удар невысока.

6.2 Результаты опытно-промышленных спеканий

Полупромышленные спекания проводились на агломерационной машине № 3.

При планировании экспериментов в условиях агломерационного цеха были учтены результаты ранее проведенных лабораторных спеканий, поэтому расчет шихты выполнялся для условий получения агломерата постоянного химического состава (MgO = 2% и CaO/SiO_2 = 1,5) с использованием сидерита Бакальского месторождения («базовый» опыт), серпентинитомагнезита Халиловского месторождения и комбинированного флюса с содержанием в нем бакальского сидерита 90% и серпентинитомагнезита 10%.

Подготовка шихты к спеканию (дозирование, смешивание, окомкование) проводилась в лабораторных условиях по ранее описанной методике.

Подготовленная экспериментальная шихта загружалась в стальной короб («ящик») (рисунок 6.1), установленный на паллете перед загрузочным устройством. После выравнивания слоя на поверхность опытной шихты в коробе устанавливалась разделительная стальная сетка, позволяющая определить высоту спекаемого слоя опытной шихты, выделить опытный агломерат после спекания и определить выход годного.

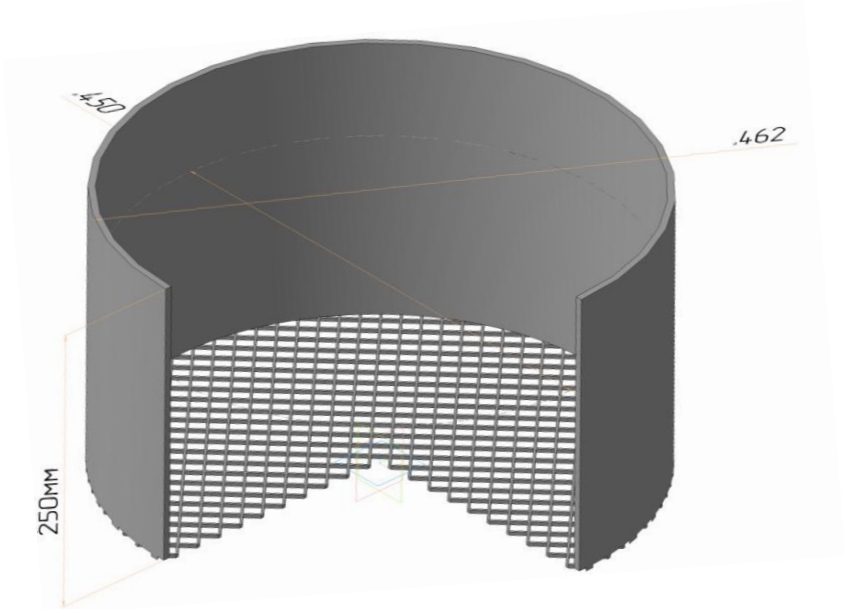


Рисунок 6.1 – Модель стального короба («ящика»), используемого при проведении полупромышленных спеканий (ширина ячейки стальной сетки – 5 мм)

В момент прохождения паллеты с «ящиком» под барабанным питателем, осуществлялась загрузка промышленной шихты на паллеты (с догрузкой в «ящик»). После чего паллета направлялась под зажигательный горн для зажигания коксика верхнего слоя шихты и начала процесса спекания.

После прохождения 1/2 длины рабочей части агломашины, агломерационную ленту останавливали и, при работающем эксгаустере, завершали процесс спекания 10-минутной выдержкой, что соответствовало времени движения паллеты до зоны выгрузки.

Затем, с помощью подручных средств емкость с опытным агломератом извлекалась из агломерационного пирога и охлаждалась на воздухе. Замер абсолютной усадки слоя производился после извлечения с верхней части короба сетки, отделяющей слой промышленного спека от экспериментального. Полученный опытный агломерат взвешивался и подвергался рассеву на фр. 0-5 и более 5 мм для расчета выхода годного. Определение прочностных свойств годного агломерата проводились после его полного охлаждения по стандартной методике (ГОСТ 25471-82, ГОСТ 15137-77). Полученные результаты сведены в таблицу 6.1.

Таблица 6.1 – Результаты полупромышленных спеканий

Показатели/номер опыта		1БС(П)	2КФ(П)	3СМ(П)
Фактическая основность агломерата CaO/SiO_2 (B_2)		1,47	1,51	1,49
Фактическое содержание MgO в агломерате, %		2,05	2,10	1,97
Фактическое содержание Fe в агломерате, %		52,5	52,2	51,8
Содержание мелочи 0-1 мм в окомкованной шихте,%		2,32	2,15	1,93
Эквивалентный диаметр гранул окомкованной шихты, мм		3,93	4,25	4,68
Относительная усадка слоя, %		12,03	11,6	9,24
Выход годного агломерата, %		72,13	76,01	76,85
Прочность спека на сбрасывание, %		84,4	86,2	87,9
Содержание мелочи 0-5 мм после сбрасывания, %		16,29	15,06	13,97
Прочность агломерата, %	на удар	63,9	69,4	72,8
	на истирание	5,62	5,31	5,39

Таким образом, результаты опытно-промышленных спеканий подтвердили, что использование серпенитинитомагнезита в агломерационном процессе оказывает положительное влияние на прочностные показатели готового агломерата.

6.3 Расчет экономической эффективности предлагаемых технических решений

Проведенные исследования позволили выявить, что для условий агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» наиболее рациональной является технология производства агломерата с использованием в качестве магнезиального компонента шихты смеси бакальского сидерита с серпентинитомагнезитом (СМ-10). Экономическая эффективность предлагаемой технологии оценивалась в сравнении с традиционной применительно ко всему аглодоменному переделу. Кроме того, дополнительно был выполнен сравнительный расчет себестоимости агломерата, полученного по технологии с полной заменой бакальского сидерита на серпентинитомагнезит.

Себестоимость агломерата в «проектных» периодах определялась на основе калькуляции себестоимости промышленного агломерата в 2017 г (таблица 6.2). Для оценки изменения себестоимости агломерата использовались расчетные данные о расходе сырья и основных

материалов, а также известняка и серпентинитомагнезита. Изменение расхода топлива не учитывалось.

Таблица 6.2 – Калькуляция себестоимости агломерата, производимого по разным технологиям

Статьи затрат	Цена, руб./т	**Бакальский сидерит** (стандартная технология)		**СМ – 10** (предлагаемая технология)		**Серпентинитомагнезит** (сравнительная технология)	
		Количество, кг/т	Сумма, руб.	Количество, кг/т	Сумма, руб.	Количество, кг/т	Сумма, руб.
Сырье и основные материалы:							
Концентрат Михайловский влажный	3744,95	523,8	1961,60	614,5	2301,27	652,4	2443,21
аглоруда Михайловская	2687,27	197,9	531,81	96,76	260,02	118,2	317,64
аглоруда БРУ	1874,18	128,2	240,27	96,2	180,30	0	0,00
Итого руды и концентрата		**849,9**	2733,69	**807,46**	**2741,59**	**770,6**	**2760,84**
Известняк	370,41	215,2	79,71	224,5	83,16	232,7	86,19
Серпентинитомагнезит	980,00	0	0	10,5	10,29	36,5	35,77
Итого сырья с учетом добавочных материалов*		**1108,47**	**3203,67**	**1085,83**	**3225,31**	**1083,17**	**3273,08**
Твердое топливо	3895,33	43,82	170,69	43,82	170,69	43,82	170,69
Итого задано		**1152,29**	**3374,36**	**1129,65**	**3396,00**	**1126,99**	**3443,77**
Расходы по переделу			**468,63**		**468,63**		**468,63**
Производственная себестоимость			**3842,99**		**3864,63**		**3912,40**

Примечание - в т.ч. отсев агломерата, окатышей, мелочь брикетов, шлам водоснабжения, окалина, колошниковая пыль, доменный присад

При расчете себестоимости чугуна учитывалось, что уменьшение содержания в железорудной шихте мелкой фракции 5-0 мм на 1% ведет к сокращению расхода кокса на 0,5% и росту производительности печи на 1,0% [47].

Таблица 6.3 – Калькуляция себестоимости чугуна при использовании в качестве компонента доменной шихты агломерата, полученного по разным технологиям (За основу принята калькуляция себестоимости чугуна 2016 г.).

Статьи затрат	Цена, руб./ед.	**Бакальский сидерит** (стандартная технология)		**СМ – 10** (предлагаемая технология)		**Серпентинито-магнезит** (сравнительная технология)	
		Кол-во, ед./т	Сумма, руб./т	Кол-во, ед./т	Сумма, руб./т	Кол-во, ед./т	Сумма, руб./т
Агломерат ОХМК	3842,99	1,09	4188,86	1,09	4212,45	1,09	4264,51
Окатыши неофлюсованные	3487,84	0,706	2462,42	0,706	2462,42	0,706	2462,42
Итого металлошихты с учетом добавок*		1,865	**6740,68**	1,865	**6764,26**	1,865	**6816,33**
Топливо технологическое							
Кокс сухой	8155,89	0,479	3906,67	0,476	3882,65	0,473	3861,35
Отсев кокса	5634,22	0,04	225,37	0,04	225,37	0,04	225,37
Природный газ	4329,73	0,07	303,08	0,07	303,08	0,07	303,08
Отходы и брак производства**		0,83	**47,18**	0,83	**47,18**	0,83	**47,18**
Итого задано за (-) отходов			**11128,62**	0	**11128,18**	0	**11158,95**
Расходы по переделу			1693,593				
Расходы по переделу с учетом роста производительности			-		1669,24		1661,56
Расходы по разливочным машинам			118,331		118,331		118,331
Итого затрат за вычетом попутной продукции			**12940,54**		**12915,74**		**12938,84**

Примечание – [1]в т.ч. потери агломерата и окатышей, брикеты БП-60, [2]в т.ч. скрап, пыль, угар, колошниковая пыль и брак производства.

При расчете суммы затрат на приобретение агломерата собственного производства учитывалась его себестоимость, рассчитанная для каждого конкретного случая (таблица 6.2).

Согласно данным таблицы 6.1 содержание мелочи 0-5 мм в агломерате после сбрасывания для стандартной, предлагаемой и сравнительной технологий соответственно составляет, %: 16,29; 15,06; 13,97. Тогда расход кокса сократится на:

- при использовании СМ-10 (предлагаемая технология)

$(15,06-16,29)\cdot 0,5 = -0,615$ %;

т. е. составит

$0,479\cdot(1+(-0,615/100)) = 0,476$ ед./т;

- при использовании серпентинитомагнезита (сравнительная технология)

$(13,97-16,29)\cdot 0,5 = -1,16$%;

т. е. составит

$0,479\cdot(1+(-1,16/100)) = 0,473$ ед./т;

Ввиду положительного влияния предлагаемой и сравнительной технологий на производительность печи также было учтено уменьшение условно-постоянных затрат по переделу (статья «Расходы по переделу», таблица 5.3).

Статьи расходов по переделу рассчитывались по формуле (5.1) [153]:

$$C_{i(пл)} = C_{i(б)} \cdot (1-d^{i}_{ус.пос}) + C_{i(б)} \cdot d^{i}_{ус.пос} \cdot \frac{1}{\gamma}, \quad (5.1)$$

где $C_{i(пл)}$, $C_{i(б)}$ – затраты по i-той статье расходов по переделу в плановой и базовых калькуляциях соответственно, руб./т;

$d^{i}_{ус.пос}$ - доля условно-постоянной части в i-той статье себестоимости, доли ед.;

γ - коэффициент роста производства.

Фактическая годовая производительность доменного цеха АО «Уральская Сталь» составляет 2876141,7 т чугуна/год. При внедрении предлагаемой технологии за счет сокращения содержания мелкой фракции 0-5 мм годовая производительность печи возрастет на

(15,06-16,29)·1 = 1,23 %,

т.е. коэффициент роста производства составит

γ = 1+1,23/100 = 1,0123,

а годовая производительность цеха

2876141,7·1,0123 = 2911518,2 т чугуна/год.

При внедрении сравнительной технологии производительность печи возрастет на

(13,97-16,29)· 1,0 = 2,32%,

коэффициент роста производства

γ = 1+2,32/100 = 1,0232,

а годовая производительность цеха

2876141,7·1,0232 = 2942868,2 т чугуна/год.

Для определения эффективности предлагаемых решений рассчитывается годовой экономический эффект при их реализации:

- предлагаемая технология (с использованием СМ-10):

(12940,54 -12915,74)· 2911518,2 = 72200007,0 руб. = 72,2 млн. руб.;

- Сравнительная технология (с использованием серпентинитомагнезита):

(12940,54 -12938,84) · 2942868,2 = 5002102,1 руб . = 5,0 млн.руб.

Таким образом, расчет годового экономического эффекта подтвердил, что наиболее целесообразным является производство агломерата по предлагаемой технологии с использованием в качестве компонента агломерационной шихты магнезиальной смеси СМ-10.

Следует также отметить, что предлагаемая и сравнительная технологии производства агломерата не требуют дополнительных затрат на приобретение нового оборудования и модернизацию цеха в целом, т.к. в шихтовом отделении имеются свободные бункера для размещения и хранения серпентинитомагнезита.

6.4 Выводы

1) Анализ условий и результатов работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» позволил выявить факторы, снижающие его эффективность. Основными «узкими местами» агломерационного производства АО «Уральская Сталь» являются:

- неудовлетворительный фракционный состав известняка и коксика, а также низкая степень обжига извести;

- недостаток внутреннего тепла возврата и тепла от гашения извести для подогрева шихты в зимний период, приводящий к необходимости снижения высоты спекаемого слоя;

- относительно низкие показатели выхода годного агломерата и его механической прочности, обусловленные недостатком теплового уровня спекания ввиду ограниченного расхода топлива при отсутствии постели;

- низкое содержание железа в агломерате, связанное с необходимостью создания благоприятных условий окомкования за счет вовлечения в процесс бедной по содержанию железа аглоруды и ограниченного использования тонкодисперсных концентратов;

Комплексное решение вышеуказанных «узких мест» возможно только при глубокой модернизации агломерационного цеха. В условиях лимита материальных ресурсов на техническое перевооружение следует уделять особое внимание решению технологических проблем.

Сравнение двух технологий производства магнезиального агломерата позволило сделать вывод, что доломит, как магнийсодержащий компонент шихты является недостаточно эффективным по следующим причинам:

- возникает необходимость в повышении доли богатого по содержанию железа тонкодисперсного концентрата в шихте, ухудшающего ее газопроницаемость в процессе

спекания, в то время, как бакальский сидерит является одним из железорудных компонентов шихты, способного выступать в качестве источника кусковых фракций для окомкования;

- наблюдается снижение удельной производительности агломашин вследствие ухудшения газопроницаемости спекаемого слоя;

- содержание вредных примесей в «доломитизированном» агломерате заметно выше, чем в «сидеритовом»;

- механическая прочность агломерата, сопоставима с прочностными показателями агломерата, полученного с использованием бакальского сидерита, несмотря на более высокое содержание MgO в нем и основность.

С другой стороны, использование бакальского сидерита также не обеспечивает получение высокопрочного агломерата с высоким содержанием железа. Поэтому совершенствование технологии производства агломерата в направлении оптимизации состава магнезиального компонента шихты является актуальным вопросом.

2) Опытно-промышленные спекания агломератов подтвердили улучшение прочностных показателей спека при применении в качестве магнезиальной добавки 100% серпентинитомагнезита и комбинированного флюса СМ-10.

3) Расчет экономической эффективности предлагаемых решений, разработанных на основе проведенных исследований, доказал, что ожидаемый экономический эффект от внедрения комбинированного флюса СМ-10 (72,2 млн. руб.) выше, чем в случае со 100% серпентинитомагнезита (5,0 млн. руб.). Реализация обоих способов производства агломерата не требует дополнительных капитальных вложений.

Заключение

Результаты и выводы, полученные в ходе проведенного исследования:

1) Показано, что методом термодинамического моделирования можно определить влияние вида флюса на минералогический состав агломерата и дать прогноз о возможных изменениях в качестве готового агломерата. Расчетами с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.1 выявлено, что замена магнийсодержащего флюса с сидерита на серпентинит позволяет сократить количество фазы Ca_2SiO_4, снижающей прочность агломерата. Увеличение основности модельной системы не изменяет тренд на снижение количества двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 при замене магнийсодержащего флюса сидерит на серпентинит.

2) Экспериментальные спекания агломератов при разнонаправленном изменении содержания в них оксидов кальция и магния позволили установить, что увеличение содержания MgO в виде бакальского сидерита при одновременном снижении содержания CaO/SiO_2 менее 1,5 негативно сказывается на прочностных характеристиках спека, выходе годного, а также удельной производительности по годному агломерату (после сбрасывания). Данные результаты позволяют утверждать, что при использовании в качестве магнезиальной добавки бакальских сидеритов, необходимо производить агломерат основность по CaO/SiO_2 не ниже 1,5 ед.

3) При проведении экспериментальных спеканий с добавлением бакальского сидерита было установлено, что с ростом содержания MgO в агломерате и постоянной простой основности наблюдается рост прочности спека для всех исследуемых значений CaO/SiO_2 (1,5 и 1,75 ед.). Причем наилучшими прочностными свойствами обладают агломераты с CaO/SiO_2 = 1,75 ед. (прочность на удар составляет от 69,5 до 76,5%, на истирание - от 6,1 до 5,4%). Минимальные значения характерны для образцов состава MgO = 2%, CaO/SiO_2 = 1,5 (прочность на удар 64,1%, на истирание – 5,6%).

4) Анализ микроструктуры агломератов состава MgO=2% и CaO/SiO_2 = 1,5 ед. подтвердил наличие в их структуре двухкальциевого силиката, являющегося основной причиной минимальной прочности агломератов невысоких основностей. Установлено, что MgO практически полностью переходит в рудную фазу, а улучшение прочностных характеристик агломератов происходит за счет увеличения в его микроструктуре доли силикатного расплава при одновременном понижении основности расплава с 1,7 – 1,8 ед. до 1,3 и 1,5 ед., и постепенной смены силикатной связки на ферритную. В совокупности все это способствует

сокращению количества образующегося двухкальциевого силиката в структуре агломерата и упрочнению спека.

5) Улучшение прочностных характеристик агломератов химического состава MgO = 2%, CaO/SiO_2 = 1,75 при использовании бакальского сидерита происходит за счет того, что преобладающей связкой рудных зерен в них становится высокоосновная силикатная стеклофаза (CaO/SiO_2 = 1,3 и 1,5 ед.), предотвращающая образование β-Ca_2SiO_4. С ростом содержания MgO с 3 до 4% происходит смена силикатной связки на более прочную – ферритную.

6) Замена бакальского сидерита на серпентинитомагнезит в качестве магнийсодержащего флюса позволяет заметно повысить прочностные характеристики готового агломерата. Для агломератов основности CaO/SiO_2 = 1,5 ед. прочность на удар составляет от 76,0 до 80,7%, на истирание – от 5,3 до 3,9%; для основности 1,75 ед. соответственно: от 77,3 до 82,9% и от 5,4 до 4,7%. В то же время рост прочности «серпентинитовых» агломератов сопровождается снижением показателей спекания, таких как выход годного агломерата, скорость спекания.

7) Методом электронной микроскопии установлено, что улучшение прочностных характеристик агломератов, содержащих 2 и 3% MgO (B_2 = 1,5), полученных с использованием серпентинитомагнезита, обусловлено тем, что вместо образования β-Ca_2SiO_4, большее распространение получают процессы кристаллизации твердых растворов на основе феррооккерманита в матрице силикатного расплава ранкинитового состава. Рост прочности агломератов с высоким содержанием оксида магния (4%) и основностью, обусловлен наличием в их структуре ферритной связки. Причем морфология ферритов в агломератах разной основности, но с высоким содержанием MgO (4%) схожи между собой. Предложен механизм формирования ферритных структур с подобной морфологией.

8) С целью оптимизации технологических параметров спекания и повышения металлургических свойств агломерата предложен комбинированный магнезиальный флюс, представляющий собой смесь бакальского сидерита и серпентинитомагнезита. Опытные спекания с комбинированным магнезиальным флюсом позволили установить, что существенное повышение прочности агломератов происходит с ростом содержания серпентинитомагнезита в флюсе в интервале 5 -15%. А оценка показателей процесса спекания показывает - оптимальное содержание данного компонента в смеси не должно превышать 10%. Использование флюса оптимального состава позволяет увеличить прочностные показатели агломерата на 8% относительно «базового» уровня.

9) При анализе микроструктурных особенностей образцов агломерата, полученного с использованием комбинированного флюса, было отмечено, что наличие

серпентинитомагнезита в составе флюса способствует преобразованию гетерогенного силикатного расплава (характерного для «сидеритовых» агломератов) в гомогенный ранкинитового состава, который затем кристаллизуется в виде твердых растворов, феррооккерманита выполняющих роль носителей прочности агломератов основностью B_2 = 1,5 ед.

10) Опытно-промышленные испытания, проведенные в условия АО «Уральская Сталь», подтвердили целесообразность вовлечения серпентинитомагнезита в агломерационное производство с целью упрочнения готового агломерата. Наиболее эффективным является его использование в составе комбинированного флюса, содержащего 10% серпентинитомагнезита (СМ-10).

Список использованной литературы

1 Готлиб А.Д. Доменный процесс. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1966. – 504 с.

2 Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия: учебник для вузов. – 6 изд. перераб. и доп . – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002, 768 с.

3 Ефименко Г.Г., Гиммельфарб А.А., Левченко В.Е. Металлургия чугуна. - 3-е изд., перераб. и доп. - К.: Выща шк., 1988.— 351 с.

4 Влияние содержания оксида магния на обессеривающую способность доменного шлака / А.И. Марченко, И.Д. Буга, Ю.Р.Руденко, Г.М.Миршавка, Д.В. Дербенев., В.А. Бозылев // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2009. - № 3. С.13 -17.

5 Остроухов М.Я. О критериях оценки свойств доменных шлаков / М.Я.Остроухов, Н.Л.Жило // Сборник научных трудов: Межвузовский выпуск 2. – Магнитогорск, 1973. С. 134-137.

6 Нестеренко, С. В. Исследование физических свойств шлаков системы CaO-MgO-SiO_2-5 % Al_2O_3-2% S-1% MnO-1% FeO - 0,5% K_2O с добавками пылеугольного топлива / С.В. Нестеренко, В. М. Хоменко // Сталь 1989. – №8. – с. 15-19.

7 Кудояров М.С. Работа доменных печей на магнезиально-глиноземистых шлаках при плавке агломерата из концентратов руд Тейского месторождения / М.С. Кудояров, П.Г. Жигулев, М.С. Быков, В.Г. Манчинский и др. // Сталь, 1969. - № 5. – с. 385 – 389.

8 Бабарыкин Н.Н. Теория и технология доменного процесса: Учебное пособие. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2009. – 257 с.

9 Тогобицкая Д.Н. Аналитическая оценка свойств доменных шлаков, обеспечивающих устойчивую работу печи в нестационарных условиях / Д.Н. Тогобицкая, Н.М. Можаренко, А.И. Белькова, Д.А. Степаненко // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2010. - № 4. С.13-17.

10 Куликов И.С. О выборе оптимального состава шлаков // Сталь, 1961. - № 11. С. 972 – 975.

11 Васюченко А.И. Опыт работы доменных печей на магнезиальных шлаках А.И. Васюченко, Н. П. Колесник, В. А. Белецкий, В. С. Хвостенко, Д. Н. Тогобицкая // Сталь, 1986. - № 6. – с. 10-12.

12 Пыриков А.Н. Освоение производства высокоосновного доменного агломерата на Череповецком металлургическом комбинате / А.Н. Пыриков, В.П. Невраев, А. Р. Жак, В. А. Хаустов // Сталь, 1989 . – № 8 . – с. 4-7 .

13 Товаровский И.Г. Условия выплавки низкокремнистого чугуна с низким содержанием серы / И.Г. Товаровский, Н.М. Можаренко, В.А. Белецкий, В.С. Хвостенко // Сталь, 1992. - №10. – с. 5-8.

14 Якушев А.М., Голубев Л.А. Вязкость шлаков системы CaO – Al_2O_3 – SiO_2 – MgO на основе CaO // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2006. - № 9. С.9 – 11.

15 Пермяков А.А., Долинский В.А. Особенности минерального состава доменного шлака при проплавке магнезиального агломерата // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2007. –№ 6. – С. 13-16.

16 Якубцинер Н.М. Вязкость и обессеривающая способность магнезиальных доменных шлаков / Н.М. Якубцинер, В.Г. Манчинский, Л.А. Панюшин // Сталь, 1968. - №3. – с. 202 – 208.

17 Мишин П.П. Освоение технологии выплавки чугуна на магнезиально-глиноземистых шлаках / П.П. Мишин, Ю.О. Раев, Ж.Е. Слепцов и др. // Сталь, 1969. - № 12. С. 1073 – 1077.

18 Левин Л.Л., Манчинский В.Г. Вязкость и обессеривающая способность высокоглиноземистых доменных шлаков // Сталь, 1971. - № 11. – с. 977 – 984.

19 Горбачев В.П. Исследование обессеривающей способности магнезиально-глиноземистых шлаков ЗСМК / В.П. Горбачев, Л.Д. Никитин, А.С. Янковский и др. // Сталь, 1994. - № 1. – с. 13 – 16.

20 Никитин Л.Д. Выплавка чугуна с пониженным содержанием кремния на магнезиально-глиноземистых шлаках / Л.Д. Никитин, В.А. Долинский, С.Ф. Бугаев и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2003. –№ 4. – С. 11-14.

21 Слепцов Ж.Е. Минералогический состав и некоторые свойства конечных доменных шлаков Западно-Сибирского металлургического завода / Ж.Е. Слепцов, В.Л. Покрышкин, Л.А. Фурсова и др. // Сталь, 1976. - № 6. – с.494 – 498.

22 Нестеренко С.В., Овчинников Н.А., Хоменко В.М. Физические свойства металлургических шлаков: Справочное издание. - Донецк: Донеччина, 2001. - 224 с.

23 Тлеугабулов Б.С. Совершенствование шлакового режима доменной плавки за счет использования добавок: Автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.16.02. – Екатеринбург, 2010. – 24 с.

24 Мишин П.П. Особенности шлакового режима доменных печей Карагандинского металлургического комбината / П.П. Мишин, Н.Е. Дунаев, Т.И. Кухтин и др. // Сталь, 1972. - № 7. С.583 – 587.

25 Прядко Н.Д. Разработка и освоение технологии выплавки низкосернистого передельного чугуна в условиях Юга СССР / Н.Д. Прядко, В.И. Малкин, С.Л. Ярошевский и др. // Сталь, 1991. - № 12. – с. 7 – 12.

26 Ким В.А. Исследование физико-химических свойств доменных шлаков с повышенным содержанием глинозема / В.А. Ким, В.А. Мирко, А.А. Ванак и др. // Сталь, 1998. - № 5. – С. 8 – 12.

27 Оторвин П.И. Совершенствование шлакового режима доменной плавки в условиях сырьевого обеспечения комбината «Запорожсталь» / П.И. Оторвин, А.В. Кекух, Д.Н. Тогобицкая и др. // Сталь, 2004. - № 6. – с.24 – 28.

28 Степаненко Д.А. Оценка гетерогенизации шлаковых расплавов при выборе рационального шлакового режима доменной плавки / Д.А. Степаненко, Д.Н. Тогобицкая, А.Ф. Хамотько // Сталь, 2013. - № 2. – с.14 – 17.

29 Дидевич А.В. Совершенствование шлакового режима в доменном цехе МК «Азовсталь» / А.В Дидевич, Ю.М.Тютюнник, Н.И. Храпко и др // Металлургическая и горнорудная промышленность, 2008. - №4. - С.5-8

30 Тогобицкая Д.Н. Влияние микро- и макрогенности на свойства доменных шлаков / Д.Н. Тогобицкая, А. Ф. Хамхотько, Д.А. Степаненко // Металлургическая и горнорудная промышленность, 2009. - №5. - С.12-15.

31 Красавцев Н.И. Анализ условий выплавки высококачественного чугуна на заводах Юга / Н.И. Красавцев, А.Г. Попов, Н.Н. Попов и др. // Сталь, 1969. - № 5. – с. 385-389.

32 Левин Л.Л., Манчинский В.Г., Петров С.И. О вязкости шлаков Карагандинского металлургического комбината // Сталь, 1976. - № 12. – с. 1072 – 1074.

33 Зудин В.М. Влияние магнезии на обессеривающую способность доменных шлаков / В.М. Зудин, Н.Н. Бабарыкин, А.Л. Галатонов, И.С. Куликов // Сталь, 1961. - №5. – с. 385-391.

34 Бабарыкин Н.Н. Опытная плавка с уменьшенным выходом шлака / Н.Н. Бабарыкин, А.Л. Галатонов, И.И. Сагайдак и др. // Сталь, 1964. - №12. – с. 1069 – 1075.

35 Вяткин Г.П. Опытные доменные плавки подготовленных бакальских сидеритов с получением высокомагнезиальных шлаков / Г.П.Вяткин, Л.Я. Гаврилюк, А.Л. Жунев и др. // Сталь, 1966. - № 1. – с. 17-21.

36 Жило Н.Л. Влияние шлакового режима на работу доменных печей / Н.Л. Жило, И.И. Сагайдак, Л.Я. Шпабер и др // Сталь, 1966. - № 4. – с. 293 – 299.

37 Бабарыкин Н.Н. Выплавка малосернистого чугуна в доменных печах ММК / Н.Н. Бабарыкин, Д.П. Галкин, Н.М. Крюков и др. // Сталь, 1977. - № 11. – с.981 – 984.

38 Покрышкин В.Л. Обессеривание чугуна в горне доменной печи при работе с малым выходом шлака // Сталь, 1993. - № 10. – с. 14-18.

39 Ашпин Б.И. Особенности работы мощных доменных печей на магнезиально-глиноземистых шлаках и комбинированном дутье высоких параметров / Б.И. Ашпин, А.С. Янковский, В.П. Горбачев и др. // Сталь, 1982. - № 4. – с. 11 – 12.

40 Юрьев Б. П., А. Г. Жунев А. Г. Особенности агломерации бакальских сидеритовых руд // Сталь, 1999. –№ 1 . – с. 5-9.

41 Ефименко Г.Г. Доменная плавка на шихте с офлюсованными магнезиальными окатышами / Г.Г. Ефименко, К.И. Котов, И.И. Дышлевич и др. // Сталь, 1972. - № 5. – с. 387 – 390.

42 Братченко В.П. Опытные доменные плавки на доломитизированных окатышах / В.П. Братченко, Л.Я. Гаврилюк, Н.М. Крюков и др. // Сталь, 1972. - № 6. – с. 490 – 493.

43 Чернятин А.Н. Определение предельных содержаний тугоплавких компонентов в шлаке доменной плавки и оптимизация его состава / А.Н.Чернятин, И.А. Ковырин, Ф.Ф. Григорьев // Сталь, 1979. - № 8. – с.582 – 586.

44 Петрография и минералогия железорудного сырья: учебное пособие для вузов. Малышева Т.Я., Долицкая О.А. – М.: МИСиС. 2004. – 424 с.

45 Коротич В. И. Фролов Ю.А., Бездежский Г.Н. Агломерация рудных материалов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2003, 400 с.

46 Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов. – М.: «Металлургия»,1968, 259 с.

47 Металлургия чугуна. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Ю.С. Юсфин и др.– 3-изд., переработанное и дополненное. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004 - 774 с.

48 Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации. М.: Металлургия, 1974. – 288 с.

49 Теоретические основы производства окускованного сырья: Учебное пособие для высших учебных заведений. Ковалев Д.А., Ванюкова Н.Д., Иващенко В.П., Крикунов Б.П., Ягольник М.В. Бойко М.Н. – НметАУ. – Днепропетровск: ИМА-пресс. – 2011. – 476 с.

50 Raygan Sh. Influence of talc additive on cold strength and reducibility of iron ore sinters compared to bentonite / Sh. Raygan, H.Abdizaden, A. Dabbagh, M. Pourabdoli // Ironmaking & Steelmaking. 2009. Vol. 36. No.4. P. 273 – 278. Англ.

51 Утков В.А. Высокоосновный агломерат. М.: Металлургия.1977. 157 с.

52 Вегман Е.Ф. Краткий справочник доменщика. М.: «Металлургия», 1981, 240 с.

53 Геердес М. Введение в доменный процесс: пер. с анг. / Геердес М., Токсопеус Х., ванн дер Влит К. - Липецк: Новолипецкий металлургический комбинат – 2004, 131 с.

54 Дмитриева Е.Г. Совершенствование технологии производства агломерата на основе анализа закономерностей горения топлива: Дис… канд. техн. наук: 05.16.02. – Екатеринбург, 2007. – 185 с.

55 Опыт производства высокоосновного агломерата на фирме “Tata Steel” / реф. Л.И. Александров // Новости черной металлургии за рубежом, 2006. - № 4. – с. 30 – 32.

56 Рябчиков М.Ю., Гребенникова В.В., Рябчикова Е.С. Моделирование прочности металлургического агломерата после восстановления с целью организации непрерывного контроля его качества // Теория и технология металлургического производства. – 2013. - № 1 (13). – с. 10 – 12.

57 Мансурова Н.Р. Влияние генезиса и основности шихты на минералогический состав и металлургические свойства агломерата: Автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.16.02 – Москва, 2007.

58 Обзор рынка железорудного сырья (железная руда, концентрат, агломерат и окатыши) в России. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. – 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Инфомайн, 2010. – 181 с.

59 Парфенов А.В. Основы агломерации железных руд. – 2-е изд. испр. и доп. – М.: Государственное научно-техническое издательство по черной и цветной металлургии, 1961. – 179 с.

60 Влияние минералогических свойств железной руды на пористость агломерата / реф. Л.И. Александров // Новости черной металлургии за рубежом, 2003. - № 4. – с. 31.

61 Ключевые связующие фазы в железорудном агломерате / реф. Л. И. Александров // Новости черной металлургии за рубежом, 2003. - № 4. – с. 31.

62 Евтехов В.Д., Евтехов Е.В. Геологическое и минералогическое обоснование возможности производства высококачественного металлургического сырья из бедных гематитовых руд Украины // Геолого-мінералогічний вісник, 2010. - №1-2 (23-24). – с. 40 – 57.

63 Берсенев И.С. Разработка и исследование технологии агломерации гематитовых руд Большетроицкого месторождения: Автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.16.02 – Екатеринбург, 2011.

64 Берсенев И.С. Агломерация окисленных железистых кварцитов / И.С. Берсенев, А.Ю. Петрышев, Н.А. Майстренко, А.С. Лопатин, Н.К. Анисимов // Сталь,2016. - №12. – С. 2 – 7.

65 Дружков В.Г., Заводяный А.В. Совершенствование технологии агломерации бурых железняков Орско-Халиловского рудного района: монография. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2010. – 156 с.

66 Технологические и теплотехнические основы подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам: монография / Б.П. Юрьев, С.Г. Меламуд, Н.А. Спирин, В.В. Шацило. – Екатеринбург: ООО АМК «День РА», 2016. – 428 с.

67 Сибагатуллин С.К., Харченко А.С. Качество шихтовых материалов доменной плавки, включающих титаномагнетиты и сидериты: учебное пособие. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск, гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. 150 с.

68 Базилевич С.В. Свойства высокоосновных магнезиальных агломератов / С.В. Базилевич, В.В. Кашин, В.С. Новиков и др.// Сталь, 1972. №5. –с.397 -401.

69 Быков М.С., Долинский В.А. Пермяков А.А. Вещественный состав шлаковой и металлической фаз из магнезиального агломерата // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 1976. - № 10. – с. 37-40.

70 Способ производства агломерата: пат. 2248404 Рос. Федерация: МПК 7 С 22 В 1/20 / А.В. Малыгин, В.П. Невраев, М.А. Гуркин, К.Н. Евсиков, В.М. Захаров, Н.В.Сидорков, В.А Гуляев; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Северсталь». - № 2003119039/02; заявл. 24.06.2003; опубл.20.03.2005.

71 Кирнарский А.С., Тарасенко Г.А. Пути улучшения технологии обогащения железной руды в условиях Коршуновского ГОКа // Збагачения корисних копалин, 2009. – Вип. 36 (77) – 37 (78). – с. 3 – 15.

72 Быков М.С., Долинский В.А., А.А. Пермяков. Влияние носителя магнезии на минеральный состав алгомерата // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 1972. – № 10. – с.44-46.

73 Комплексное использование сырья и отходов Равич Б.М., Окладчиков В.П. и др. – М.: Химия, 1988. – 288 с.

74 Малышева Т.Я. Влияние природного рудообразования на минеральный состав и холодную прочность офлюсованных железорудных агломератов / Т.Я. Малышева, Павлов Р.М., Мансурова Н.Р., Деткова Т.В. // Известия учебных заведений. Черная металлургия, 2015. – Том 58. - № 3. – с.180-184.

75 Юсфин Ю.С., Малышева Т.Я. Влияние структурных особенностей кристаллов магнетита на процесс спекания агломерата // Известия учебных заведений. Черная металлургия, 2015. – Том 58. - № 7. – с. 473 – 478.

76 Деткова Т.В., Малышева Т.Я., Павлов Р.М. Исследование агломератов Череповецкого металлургического комбината ОАО «Северсталь» в интервале основности 1,0 – 3,0 // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2013. - № 7. – с. 3-8.

77 Эффективность и перспективы применения сидеритовых руд в доменной плавке. В.А. Красноборов, С.Л. Ярошевский, А.А. Денисов и др. – Донецк: «Новый мир», 1996. – 74 с.

78 Шацилло В. Опыт использования сидероплезитов Бакальского месторождения в условиях современного аглодоменного производства / В. Шацилло, С. Меламуд, А. Ленегов, И. Дудчук // Национальная металлургия, 2005. Сентябрь - октябрь. С. 74-79.

79 Сибагатуллин С.К. Производство агломерата при снижении в шихте доли концентрата ССПГО и аглоруды Михайловского ГОКа в условиях ОАО «ММК» / С.К. Сибагатуллин, К.В. Сенькин, М.Ф. Гибадуллин, В.А. Гостенин, В.Д. Некеров // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, 2005. - № 4. – с.9 – 10.

80 Овчинникова Е.В. Сравнительный анализ поведения магнийсодержащих материалов Южного Урала при температурах агломерационного процесса / Е.В.Овчинникова, В.Б.Горбунов, А.Н.Шаповалов, С.А.Писарев, Н.М. Дуров // Известия вузов. Черная металлургия, 2016. - № 11. – с. 814-820.

81 Меламуд С.Г. Использование концентрата обожженной сидеритовой руды при производстве магнезиального агломерата / С.Г. Меламуд, В.Г. Шацилло, Б.П. Юрьев, С.А. Загайнов // Сталь, 2013. - № 7. – С.2 – 7.

82 Способ подготовки к переработке сидеритовой железной руды (варианты) и последующий способ ее безотходной переработки: пат. 2041963 Рос. Федерация: МПК С 22 В1/04 / Вусихис А.С., Двинин В.И., Леонтьев Л.И., Майзель С.Г.; заявитель и патентообладатель Институт металлургии Уральского отделения РАН. - № 93018220/02; заявл. 08.04.1993; опубл. 20.08.1995.

83 Меламуд С.Г., Юрьев Б.П., Дудчук И.А. Использование сидеритовых руд при производстве агломерата и выплавке чугуна // Сталь, 2015. - № 1. – с. 5 – 8.

84 Логачев Г.Н., Пишнограев С.Н., Гостенин В.А.Оценка влияния содержания концентрата обожженного сидерита в аглошихте на показатели доменного производства ОАО ММК // Сталь, 2012. - №6. – с. 4 – 5.

85 Способ переработки сидеритовых руд: пат. 2471564 Рос. Федерация: МПК С 22 В3, В 03 С1 / Колокольцев В.М., Смирнов А.Н., Колочковский С.П.,

Бессмертных А.С., Бигеев В.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. - № 2011131710/03; заявл. 28.07.2011; опубл. 10.01.2013.

86 Ключковский С.П., Смирнов А.Н., Савченко И.А. Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова 2015. №1. С.26-31.

87 Жунев А.Г. Влияние бакальских сидеритов на показатели процесса спекания и качество агломерата / А.Г. Жунев, Н.С. Шумаков, Е.П. Лысков, А.Г. Русакова // Сталь, 1967. - № 2. – с.100 – 102.

88 Юрьев Б.П. Жунев А.Г. Особенности агломерации бакальских сидеритовых руд // Сталь, 1999. - №1. – с.5 – 10.

89 Овчинникова Е.В., Шаповалов А.Н., Горбунов В.Б. Особенности поведения MgO в процессе спекания агломератов с использованием бакальских сидеритов // Черная металлургия, 2016. - №11. – с. 30-33.

90 Овчинникова Е.В., Горбунов В.Б., Шаповалов А.Н. Эффективность применения бакальских сидеритов при производстве магнезиального агломерата в условиях ОАО «Уральская Сталь» // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2015. Т. 1. № 1. С.133-137.

91 Пузанов В.П., Кобелев В.А. Структурообразование из мелких материалов с участием жидких фаз. – Екатеринбург, 2001. – 634 с.

92 Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. Агломерация. – М.: «Металлургия», 1967. – 368 с.

93 Малышева Т.А. Петрография железорудного агломерата. – М.: Наука, 1969. – 172 с.

94 Исследование прочности агломерата при восстановлении на аглофабрике «RAUTARUUKKI OYI» / реф. А.И. Александров // Новости черной металлургии за рубежом, 2006. - № 6. – с. 26 – 28.

95 Kalenga M.K., Garbers- Craig A.M. Investigation into how the magnesia, silica and alumina contents of iron ore sinter influence its mineralogy and properties // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2010. – vol.10. – pp. 447-456. Англ.

96 Васильев Г.С., Кравченко Р.А. Влияние магнезии на минеральный состав и структуру спека // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия,1974. - № 4. – с.41 – 43.

97 Потебня Ю.М. Влияние фазового состава и основности на температурный диапазон размягчения агломератов / Ю.М. Потебня, С.А. Гаврилко, И.А. Строителев и др. // Сталь, 1973. - № 10. – с. 879 – 882.

98 Influence of magnesia on sintering characteristics of iron ore / U.S. Yadav, B.D. Pandey, B.K. Das, D.N. Jena // Ironmaking &Steelmaking, 2002. – vol. 29. – No.2. – pp. 91 – 95.

99 Крижевский А. З. Влияние магнезии на прочность агломерата / А. З. Крижевский, В.Н. Компаниец, А.А.Гринвальд и др. // Сталь, 1984, - № 6. – с. 8 – 10. Англ.

100 Исследование процесса агломерации с использованием в шихте различных видов флюсов / Д. В. Лупанов, Г. Н. Попов, С. В. Куберский, Е. Т. Тринеев // Сб. науч. тр. Донбасс. гос. техн. ун-та. Вып. 27. - Алчевск, 2008. - С. 309-316.

101 Способ производства магнезиального агломерата: а.с. 1235952 СССР: МПК С 22 В 1/16 / К.Г. Носов, А.А. Гринвальд, А.П. Шевченко, А.К. Иванов, Г.М. Дроздов, Н.А. Гладков, В.И. Тимошенко, А.Г. Ульянов, Ю.И. Гладилин, Л. Е. Фрадкин, Б.Д. Осипов; заявитель и патентообладатель Институт черной металлургии. - №3774682; заявл. 24.07.1984; опубл.07.06.1986. – Бюл. 21. – 7 с.

102 Нестеров А.С. Влияние различных носителей магнезии на производство офлюсованного железорудного агломерата / А.С. Нестеров, А.В. Пивненко, В.С. Якушев и др. // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии, 2012. – Вып. 26. –с. 3-12.

103 Малышева Т.Я. Механизм минералообразования и металлургические свойства агломератов основности 1,1 – 3,1 в условиях ММК // Т.Я. Малышева, Ю.С. Юсфин, Н. Р. Мансурова, М.Ф. Гибадулин, В. П. Лёкин // Сталь. – 2007. - №11. – с.19-22.

104 Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства: монография / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов и др. – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2017. – 208 с.

105 Лопатин Д.В., Чижова В.М. Критерий кристаллохимической стабилизации двухкальциевого силиката // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2007. - № 3. – с. 7-10.

106 Min Gan, Xiaohui Fan and Xuling Chen (2015). Calcium Ferrit Generation During Iron Ore Sintering — Crystallization Behavior and Influencing Factors, Advanced Topics in Crystallization, Prof. Yitzhak Mastai (Ed.), ISBN: 978-953-51-2125-1, InTech, DOI: 10.5772/59659. Режим доступа: https://www.intechopen.com/books/advanced-topics-in-crystallization/calcium-ferrit-generation-during-iron-ore-sintering-crystallization-behavior-and-influencing-factors. Англ.

107 Способ производства офлюсованного железорудного агломерата: патент 2048548 Рос. Федерация: МПК С22В1/16 / В.Я.Лядова, Л.З.Ходак; заявитель и патентообладатель Институт металлургии им.А.А.Байкова РАН; заявл. 19.06.1992; опубл. 20.11.1995.

108 Нечкин Г.А. Исследование влияния минерального структурообразования на металлургические свойства железорудных агломератов: дисс. … канд. техн. наук: 05.16.02 – Екатеринбург, 2015.

109 Yadav U.S. Influence of magnesia on sintering characteristics of iron ore / U.S. Yadav, B.D. Pandey, B.K. Das, D. N. Jena / Ironmaking & Steelmaking. 2002. Vol. 29. No.2. P. 91 –95. Англ.

110 Ключевые связующие фазы в железорудном агломерате / реф. Л. И. Александров // Новости черной металлургии за рубежом, 2004. - № 2. – с. 29.

111 Umadevi T. Influence of magnesia on iron ore sinter properties and productivity – use of dolomite and dunite / T. Umadevi, A.K. Roy, P.C. Prabhu, M. Ranjan / Steel research international journal. 2009. Vol 80. No 11. P. 800-807. Англ.

112 Sintering and reduction via Hydrogen of Egyptian iron ore briquettes with Dolimite / N.A. El-Hussiny, I.A. Nafeaa, M.G. Khalifa, S.Th. Abdel-Rahim, M.E.H. Shalabi // International Jornal of Scientific & Engineering Research,2015. – Vol. 6. – Iss. 9. – pp. 582 – 594. Англ.

113 The effects of MgO and Al_2O_3 behaviours on softening-melting properties of high basity sinter / T. Li, Ch. Sun, X. Liu, S.Song, Q. Wang // Ironmaking & Steelmaking,2017. Режим доступа: https:/doi.org/10.1080/03019233.2017.1337263. Англ.

114 Jian- Liang Zh.Effects of MgO on the sintering liquid, the properties and mineralogical morphology of the high-basity sinter // 7 European Coke and Ironmaking Congress (ECIC 2016), Linz, 12-14 Sept., 2016: Proceedings. Leoben. 2016. p. 122. Англ.

115 Влияние магнезии на показатели агломерации железных руд / реф. Л.И. Александров // Новости черной металлургии за рубежом, 2003. - № 1. - С.23-24.

116 Малышева Т.Я. Влияние оксида магния на фазовые превращения и металлургические свойства высокоосновного агломерата / Т.Я.Малышева, Ю.С. Юсфин, М.Ф.Гибадуллин, В.В.Коровушкин, Н.Р.Мансурова, В.А.Гостенин // Сталь. 2006. №10. С.4-6.

117 Морозов А.Н. Освоение производства и металлургические свойства окатышей ССГОК, офлюсованных доломитом / А.Н. Морозов, И.А. Копырин, Ю.М. Борц, И.Ф. Граур, А.Е. Онищенко // Сталь, 1971. - № 7. – с. 582 – 588.

118 Логинов В.И. Окатыши с магнезиальным покрытием / В.И. Логинов, Г.М.Платонов, П.И. Коростик и др. //Сталь, 1973. - № 10. – с. 876 – 879.

119 Юсфин Ю.С., Шаталов М.Н. Спекание железорудного концентрата с добавками магнийсодержащих соединений // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 1974. - № 9. – с.19-21.

120 Журавлев Ф.М. Технология производства магнийсодержащих окатышей основностью 1,0 из высококремнистого концентрата / Ф.М. Журавлев, Л.А. Дрожилов, И.Г. Ризницкий и др. // Сталь, 1986. – № 11. – с. 7 – 10.

121 Емельянов В.А. Влияние повышения основности окатышей и агломерата на эффективность доменной плавки / В.А. Емельянов, В.С. Плевако, И.М. Сальников // Металлургическая и горнорудная промышленность промышленность, 1992. - № 1. – с. 5 – 7.

122 Влияние минералогической структуры агломерата на его свойства / реф. А.С. Близнюков // Новости черной металлургии за рубежом, 2008. - № 1. – с. 18 – 22.

123 Панычев А.А., Ганин Д.Р. Оптимизация содержания MgO в шихте аглодоменного производства // Металлург, 2011. - №12. – с. 32 – 35.

124 Optimization of dolomite usage in iron ore sintering process / Zh. Guoliang, W. Shengli, Ch. Shaoguo and other // ISIJ Int., 2013. – Vol. 53. – No. 9. – pp. 1515 – 1522.

125 Сорокин В.А. Носовицкий Б.М. Получение и испытание в опытных плавках офлюсованных агломератов // Сб. научн. тр. «Металлург», 1955. - Вып. 4. – с.37-64.

126 Шаповалов А.Н., Заводяный А.В., Братковский Е.В. Применение серпентинитомагнезитов Халиловского месторождения в агломерационном производстве // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2011. № 3. С. 25-29.

127 Берсенев И.С. Изменение параметров спекания железорудного агломерата при использовании доломита в производстве ОАО «Уральская Сталь», 2016. - № 3. - с. 52 – 57.

128 Васильев Г.С. Влияние отжига и добавок MgO на прочность и минералогический состав агломерата. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия,1968. -№4.- с.25-30.

129 Юсфин Ю.С. Шаталов М. Н. Процессы спекания в системе Fe_2O_3–MgO // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 1976. - № 1. – с. 28-29.

130 Улучшение работы доменных печей путем повышения качества агломерата и задачи на будущее / реф. А.И. Александров // Новости черной металлургии за рубежом, 2008. - №1. – с. 22 – 27.

131 Semberg P. Interactions between Iron Oxides and the Additives Quartzite, Calcite and Olivine in Magnetite based Pellets / P. Semberg, A. Rutqvist, Ch. Andersson, B. Borkman // ISIJ International, Vol. 51 (2011), No. 2, pp. 173–180.

132 Овчинникова Е.В. Экспериментальные исследования магнезиальных агломератов с использованием флюса на основе силикатов магния / Е.В. Овчинникова, В.Б. Горбунов, А.Н. Шаповалов, Н.А. Майстренко, И.С. Берсенев // Сталь, 2018. - № 1. – с. 2-5.

133 Овчинникова Е.В., Горбунов В.Б., Шаповалов А.Н. Новый подход к использованию магнезиальных добавок // Металлургия чугуна – вызовы XXI века. Труды VIII Международного конгресса доменщиков. – М.: Издательский дом «Кодекс», 2017. – с. 465 – 470.

134 Иванова В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К.Касатонов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розинова. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.

135 Шаталова Т.Б. Методы термического анализа: Методическая разработка / Т.Б. Шаталова, О.А. Шляхтин, Е.С. Веряева. - М.: МГУ им. Ломоносова, 2011. — 72 с.

136 Овчинникова Е.В. Применение термического анализа для оценки поведения компонентов аглошихты / Е.В.Овчинникова, В.Б.Горбунов, А.Н.Шаповалов, М.В. Потапова // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки, 2016. - № 15. С.46-52.

137 Юрьев Б.П., Костоусова Т.И. Исследование свойств сидеритовой руды и продуктов ее обжига в процессе термообработки // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 1999. №3. С. 17-23.

138 Матюхин В.И. Исследование особенностей обжига мелких фракций сидерита во вращающейся печи / В.И. Матюхин, С.Г. Меламуд, В.В. Шацилло, О.В. Матюхин, А.В. Матюхина // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2015. Том 58. №9. С. 652 - 657.

139 Минералы (справочник). Т.II., вып. 2: Простые окислы / под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской. – М.: Наука, 1965. – 344 с.

140 Юрьев Б.П., Гольцев В.А., Фурсов В.И., Томилов Н.А. Термодинамический анализ процессов разложения карбонатов при нагреве сидеритовой руды. ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2017;(3):44-48.

141 Савченко И.А. Подготовка высокомагнезиальных бакальских сидеритовых руд к металлургическому производству методами пиро- и гидрометаллургии: Дисс… канд. техн. наук: 05.16.02, Магнитогорск, 2016.

142 Гурьева В.А. Влияние алюмомагнезиального сырья на свойства керамики // Вестник ОГУ, 2011. № 4 (123). С.165 – 169.

143 Широян Д.С., Громова И.В., Элжиркаев Р.А. Изучение возможности пепереработки серпентинитомагнезитового сырья Халиловского месторождения на сульфат магния // Успехи в химии и химической технологии, 2014. Том XXVIII. № 5. С. 122-125.

144 Martinez E. The effect of particle size on the thermal properties of serpentine minerals // The American mineralogist, 1961. Vol. 46, July – August. pp. 901-912. Англ.

145 Минералы (справочник). Т.IV., вып. 1: Силикаты со структурой переходной от цепочечной к слоистой, слоистые силикаты (каолиновые минералы, серпентины, пирофиллит, тальк, слюды) / под ред. Ф.В. Чухрова. – М.: Наука, 1992. – 599 с.

146 D. Hrsak, G. Sucik, L. Lazic. The thermophysical properties of serpentinite // Metalurgija, 2008. Vol. 47. No. 1. pp.21-31. Англ.

147 Ashimov U.B. Thermal analysis of serpentinites / U.B.Ashimov, Yu. A. Bolotov, R. K.Arykbaev // Alma-Atinsk Power Engineering Institute. MISIS. Translated from Ogneupory, 1990, No.8. pp. 491-494. Англ.

148 Пригожин И. Химическая термодинамика. /Пригожин И. Дефей Р. – Новосибирск.: Наука. – 1966. – 503 с.

149 Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия. – 1994. – 352 с.

150 Хорошавин Л.Б. Форстерит 2 $MgO{\cdot}SiO_2$. – М.: Теплотехник, 2004 – 368 с.

151 Малышева Т.Я., Павлов Р.М. Влияние минералогического состава связок на прочностные свойства агломератов различной основности // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2012. №11. С. 6-10.

152 Малышева Т.Я. Влияние оксида магния на фазовые превращения и металлургические свойства высокоосновного агломерата. / Т.Я. Малышева, Ю.С. Юсфин, М.Ф. Гибадуллин, В.В. Коровушкин, Н.Р. Мансурова, В.А. Гостенин // Сталь, 2006. № 10. С.4-6.

153 Шаповалов А.Н. Методические указания по выполнению раздела «Организация и экономика производства» выпускной квалификационной работы бакалавра для студентов направления 150400 «Металлургия». – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2013. – 32 с.

154 П. П. Будников. Химия и технология силикатов. - Киев: Наукова думка, 1964. - 612 с.

Приложение А

(обязательное)

Показатели работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь»

Таблица А1 – Усредненные среднемесячные данные по составу агломерационной шихты аглоцеха АО «Уральская Сталь» за период с октября 2009 г. по декабрь 2015 г.

Наименование сырья	Расход, кг/т агломерата					
	Период с октября 2009 по сентябрь 2010 гг. (используемый магнийсодержащий материал – доломит) *			Период с октября 2010 по декабрь 2015 гг. (используемый магнийсодержащий материал – бакальский сидерит) *		
	Летний период с мая по октябрь	Зимний период с ноября по апрель	Среднее за период	Летний период с мая по октябрь	Зимний период с ноября по апрель	Среднее за период
1	2	3	4	5	6	7
Аглоруда БРУ	0,0			81,4…153,5 130,7	62,7…140,0 119,0	119,6
Аглоруда МихГОКа	157,0…274,8 234	0,0…165,7 39,3	136,6	117,7…201,2 155,3	0,0…197,0 19,1	85,3
Концентрат «доменный» МихГОКа	0,0	17,0…696,0 535,1	267,6	0,0…29,2 0,1	0…708,7 572,2	291,1
Концентрат МихГОКа	0,0	0,0…53,0 8,8	4,4	0,0…642,2 475,3	0,0…231,7 13,4	251,4
Концентрат ЛебГОКа	524,4…637,0 556,6	0,0…592,0 131,9	344,2	0,0…588,6 60,6	0,0…571,0 53,4	53,6
Шлам КОШ	20,0	20,0…20,4 20,1	20,1	19,8…21,3 20,0	19,9…26,0 20,3	20,2
Отсев окатышей	2,6…3,7 3,0	2,6…4,0 3,3	3,1	1,4…165,0 44,8	1,5…159,4 55,9	50,0
Отсев агломерата	62,5…83,0 74,1	60,4…87,6 71,3	72,7	22,4…82,2 42,1	19,7…86,1 45,3	43,7
Отсев брикетов	0,0…41,2 20,0	0,0…35,1 11,7	15,8	0,0…59,4 22,9	12,8…48,7 28,0	25,5
ИТОГО РУДНАЯ ЧАСТЬ	886,7…929,5 911,2	790,1…898,8 821,4	866,3	911,0…1007,5 954,3	843,4…968,1 926,9	940,4
Колошниковая пыль	8,6…11,8 10,4	8,0…13,2 10,1	10,2	7,5…41,9 19,0	5,5…29,2 13,7	16,3

Приложение А

(обязательное)

Продолжение таблицы А1

1	2	3	4	5	6	7
Окалина	25,0…31,3 27,6	25,0…30,9 28,3	27,9	3,7…29,2 14,1	5,3…29,5 15,3	14,7
ИТОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ	935…979,6 960,6	842,3…946,4 870,9	915,7	958,2..1050,2 993,6	866,0…1009,3 963,1	978,0
Известняк	115,2…181,3 147,3	139,5…233,7 199,9	173,6	124,9…239,6 182,3	149,0…227,1 186,4	184,4
Известь	22,8…35,0 31,5	35,2…42,4 36,8	34,2	19,0…35,2 28,5	17,9…34,8 29,8	29,2
Доломит	40,0…61,5 46,7	68,0…97,9 84,8	65,7	0,0		
Твердое топливо	39,0…49,7 44,3	45,0..65,1 57,2	50,7	33,6…48,0 42,1	41,2…56,4 45,7	43,9

Примечание – в числителе интервал изменения, в знаменателе – среднее значение.

Приложение А

(обязательное)

Таблица А2 - Гранулометрический состав компонентов агломерационной шихты по данным отбора проб в октябре-ноябре 2014 г.

Наименование вида сырья[1]	Содержание фракции, %[3]					
	+10 мм	10-5 мм	5-3 мм	3-1 мм	1-0,5 мм	0,5-0 мм
Аглоруда БРУ	6,65-11,59 8,81	13,55-16,8 14,74	11,6-14,3 12,88	22,2-24,8 23,44	14,1-20,3 18,08	19,3-24,6 22,05
Доломит[2]	0,0	0,2-2,0 1,1	9,3-10,5 9,9	88,7-89,3 89,0		
Аглоруда МГОКа	12,8-19,7 16,76	10,8-15,7 13,20	6,4-10,2 8,61	9,5-12,8 11,53	8,9-11,4 10,27	37,9-42,4 39,64
Шлам УОШ	0,0	0,0-4,1 1,60	0,0-8,7 4,23	3,1-12,1 7,08	76,9-95,8 87,10	
Концентрат МГОКа	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100
Мелочь брикетов	2,9-5,3 3,92	3,3-9,4 5,24	7,9-11,6 9,42	28,1-37,5 32,83	38,5-57,3 48,59	
Окалина	3,1-9,2 5,29	5,8-11,4 7,51	7,7-12,0 10,12	27,7-33,5 29,53	38,2-52,5 47,55	
Известняк	0,0	0,0-4,8 1,20	8,2-16,4 10,73	30,2-34,9 31,80	16,2-23,7 19,96	32,4-38,7 36,31
Известь	23,9-31,6 27,95	39,1-51,7 43,44	9,4-20,4 15,51	3,4-6,7 5,50	2,9-4,0 3,54	2,1-5,0 4,06
Коксовая мелочь	0,0	2,2-8,6 5,17	7,9-15,4 12,10	28,3-31,6 29,54	19,1-25,8 22,74	26,1-33,1 30,45
Колошниковая пыль	0,0	0,0-1,4 0,35	0,0-6,3 3,08	6,8-13,0 9,50	79,3-90,9 87,08	
Возврат	3,08-6,50 4,69	26,88-8,56 34,20	8,90-23,84 18,87	19,79-26,0 22,77	14,24-24,19 19,46	

Примечание - [1] по результатам рассева просушенных материалов (в период 10-11.2014. концентрат ЛебГОКа не использовался); [2]Данные о фракционном составе доломита предоставлены ЦЛК; [3]В числителе – интервал изменения, в знаменателе – среднее значение.

Приложение А

(обязательное)

Таблица А3 – Усредненные среднемесячные данные по химическому составу компонентов агломерационной шихты АО «Уральская Сталь» за период с октября 2009 г. по декабрь 2015 г.

Наименование сырья	W,%	Химический состав, %						
		Fe	FeO	CaO	SiO_2	MgO	S	п.п.п
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Аглоруда БРУ	1,8…6,4 3,25	28,4…31,2 29,58	22,9…35,5 30,79	3,05…5,89 4,54	6,31…11,6 9,03	10,9…13,1 11,79	0,01…0,27 0,146	25,4…32,7 29,4
Аглоруда МихГОКа	2,8…6,1 4,93	51,5…54,3 52,64	4,15…11,74 6,06	0,92…2,04 1,456	7,5…18,3 16,31	0,2…2,1 0,53	0,05…0,41 0,284	3,37…5,32 4,477
Концентрат «доменный» МихГОКа	3,2…4,8 3,961	61,4…63,0 62,285	18,1…21,7 20,205	0,57…0,90 0,711	9,2…10,7 10,015	0,33…0,1 0,461	0,06…0,16 0,09	0,2…1,2 0,54
Концентрат МихГОКа	4,46…8,16 7,52	53,5…65,4 63,54	10,1…25,1 22,53	0,35…13,5 2,028	7,5…8,5 8,075	0,3…1,3 0,626	0,01…0,05 0,017	0
Концентрат ЛебГОКа	6,4…9,4 8,118	66,2…67,9 67,413	26,8…29,1 28,0	0,28…0,68 0,43	4,2…5,4 4,75	0,3…0,7 0,521	0,02…0,10 0,047	0
Шлам КОШ	5,1…8,7 6,6	47,4…60,7 54,20	11,0…27,7 17,086	4,04…10,40 6,911	3,81…8,29 6,076	0,9…1,8 1,218	0,14…0,29 0,219	2,05…11,64 7,0
Колошниковая пыль	2,2…13,6 9,373	32,9…44,3 37,514	8,97…16,94 12,038	6,7…12,5 10,316	6,96…9,58 8,413	1,22…2,3 1,746	0,28…0,36 0,321	15,63…31,6 23,852
Окалина	1,6…3,4 2,28	69,0…72,4 71,09	59,0…65,0 62,09	0,5…1,37 0,683	0,75…2,68 1,57	0,5…1,07 0,714	0,02…0,05 0,031	0
Известняк	0,7…1,5 0,966	1,22…1,89 1,538	0	52,7…54,4 53,554	0,51…1,3 0,859	0,33…0,62 0,476	0,01…0,02 0,011	40,50…42,29 41,67

Приложение А

(обязательное)

Продолжение таблицы А3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Известь	0	0,96…2,49 1,64	0	73,2…77,4 75,67	0,51…1,72 1,11	0,32…0,85 0,65	0,01…0,03 0,018	16,2…24,6 20,41
Доломит	2,3…4,8 3,34	0	0	24,8…30,6 26,49	1,8…5,2 3,38	19,4…20,8 20,0	-	39,3…44,4 41,12
Коксовая мелочь ДЦ	7,1…11,7 9,72	Углерод – 85%						
Коксовая мелочь КХП	10,7…21,2 15,13	Углерод – 83,4%						

Примечание – в числителе интервал изменения, в знаменателе – среднее значение.

Приложение А

(обязательное)

Таблица А4 – Усредненные технико-экономические и технологические показатели работы агломерационного цеха (по среднемесячным данным) за период с октября 2009 по декабрь 2015 гг. с учетом применяемых магнезиальных добавок

Показатели	Период с октября 2009 по сентябрь 2010 гг. (используемый магнийсодержащий материал – доломит)			Период с октября 2010 по декабрь 2015 гг. (используемый магнийсодержащий материал – бакальский сидерит)		
	Летний период с мая по октябрь	Зимний период с ноября по апрель	Среднее за период	Летний период с мая по октябрь	Зимний период с ноября по апрель	Среднее за период
1	2	3	4	5	6	7
Содержание тонкозернистых концентратов в шихте,%	64,2…80,2 68,4	72,5…75,4 74,6	71,5	58,0…72,8 63,2	56,1…71,7 60,4	63,3
Высота слоя шихты, мм	269…280 275	248…271 257	266	248…305 283	250…305 269	278
Содержание возврата в шихте, %	22…27 25	21…25 24	24	23…28 25	23…27 26	25
Насыпной вес шихты, т/м^3	1,90…1,97 1,92	1,90…1,98 1,94	1,93	1,82…1,94 1,89	1,82…1,94 1,91	1,90
Температура шихты, °С	51…58 55	40…52 47	51	48…61 55	40…55 48	51
Содержание углерода в шихте, %	3,20…3,98 3,86	3,65…5,0 4,63	4,25	3,27…4,68 3,56	3,72…5,09 4,16	4,12
Содержание влаги в шихте, %	7,05…8,71 7,45	7,29…7,52 7,47	7,46	5,05…7,54 7,00	6,82…7,97 7,17	7,15
Температура зажигания, °С	1216…1234 1221	1205…1221 1214	1218	1198…1249 1212	1199…1221 1209	1210
Скорость движения аглоленты, м/мин	2,0…2,5 2,2	2,3…2,7 2,4	2,3	1,8…2,7 2,2	1,9…2,7 2,5	2,3
Вертикальная скорость спекания, мм/м	21,0…22,3 21,1	20,3…22,7 21,5	21,3	17,9…24,0 21,8	17,3…25,0 21,6	21,7

Приложение А

(обязательное)

Продолжение таблицы А4

1	2	3	4	5	6	7
Разряжение в коллекторе, мм в. ст.	522…567 544	564…624 580	562	483…684 536	551…650 573	555
Разряжение на всасе эксгаустера, мм в. ст.	714…779 742	790…842 810	776	692…880 712	733…887 790	751
Удельная производительность, т/($м^2$·час)	1,041...1,180 1,126	0,989…1,111 1,054	1,090	1,058…1,154 1,125	0,930…1,134 1,079	1,113
Выход годного от спека, %	73,1…77,8 75,3	74,6…77,1 75,7	75,5	72,5…74,5 72,9	72,9…77,1 74,8	74,9

Примечание – в числителе интервал изменения, в знаменателе – среднее значение.

Приложение А

(обязательное)

Таблица А5 – Показатели качества агломерата, усредненный по среднемесячным данным за период с октября 2009 г. по декабрь 2015 г.

Показатели качества агломерата	Период с октября 2009 по сентябрь 2010 гг. (используемый магнийсодержащий материал – доломит)*			Период с октября 2010 по декабрь 2015 гг. (используемый магнийсодержащий материал – бакальский сидерит)*		
	Летний период с мая по октябрь	Зимний период с ноября по апрель	Среднее за период	Летний период с мая по октябрь	Зимний период с ноября по апрель	Среднее за период
1	2	3	4	5	6	7
Химический состав, %:						
Fe	52,8…55,2 53,7	48,6…54,4 50,7	52,2	50,3…55,4 52,5	50,5…54,4 52,6	52,6
FeO	10,7…12,1 11,5	10,9…11,6 11,3	11,4	10,2…11,9 11,2	10,6…12,1 11,4	11,3
SiO_2	7,0…8,0 7,7	6,9…9,1 8,1	7,9	7,3…9,3 8,5	7,5…9,2 8,5	8,5
CaO	12,4…15,0 13,4	13,8…19,5 17,1	15,1	10,8…16,1 13,7	12,0…16,5 13,9	13,8
Al_2O_3	0,66…0,95 0,84	0,69…0,92 0,76	0,81	0,67…1,09 0,88	0,69…1,06 0,88	0,88
MgO	1,74…2,40 2,02	1,86…2,80 2,43	2,22	1,35…2,30 1,91	1,30…2,30 1,87	1,89
S	0,043…0,054 0,047	0,045…0,055 0,050	0,049	0,020…0,059 0,040	0,024…0,055 0,041	0,040
P_2O_5	0,043…0,050 0,047	0,037…0,062 0,049	0,048	0,034…0,045 0,041	0,035…0,049 0,041	0,041
Основность по отношению CaO/SiO_2, ед.	1,58…2,14 1,75	1,81…2,38 2,15	1,95	1,33…1,85 1,61	1,40…1,88 1,64	1,63

Приложение А

(обязательное)

Продолжение таблицы А5

1	2	3	4	5	6	7
Показатели прочности, %:						
на удар	67,3…68,7 67,9	66,5…68,8 68,0	67,9	66,7…72,8 68,6	65,0…72,3 68,1	68,4
на истираемость	5,2…5,4 5,2	5,0…5,4 5,2	5,2	5,1…5,7 5,2	4,9…5,6 5,2	5,2
Зерновой состав (мм), %:						
+ 40	1,7…4,5 3,5	1,8…5,3 3,9	3,7	1,6…9,0 4,1	2,2…11,1 4,3	4,2
25 – 40	10,2…16,0 12,2	9,7…13,5 11,8	12,0	9,7…21,1 14,1	8,5…21,2 12,8	13,5
25 - 10	33,1…36,9 35,0	32,7…35,8 34,3	34,7	28,7…41,4 34,4	28,7…40,7 34,2	34,3
10 - 5	31,3…35,7 32,9	30,5…35,4 33,2	33,1	22,7…36,5 31,8	24,4…42,3 33,0	32,4
5 - 0	16,2…17,2 16,5	16,5…17,2 16,8	16,7	13,7…16,9 15,7	14,6…17,1 15,9	15,8

Примечание - в числителе интервал изменения, в знаменателе – среднее значение.

Приложение Б

(обязательное)

Результаты рентгеноспектрального анализа микроструктур агломератов, полученных с использованием бакальских сидеритов

Таблица Б1 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 4.12

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
48	25,67		1,79	0,54			1,06	70,94	2,98	1,02		1,48		Магнетит
49	27,24		1,48	0,75	0,21		1,44	68,89	2,47	1,42	0,45	2,02		Магнетит
50	30,28		1,27	1,16	0,74		2,74	63,81	2,17	2,19	1,59	3,84		Магнетит
51	27,94		1,33	1,07	0,67		2,06	66,94	2,22	2,02	1,44	2,88		Магнетит
52	24,99		1,43	0,83			1,26	71,48	2,38	1,57	0	1,76		Магнетит
53	38,71	0,47	0,92	2,79	19,25	2,15	27,19	8,30	1,53	5,27	41,25	38,07	0,92	Низкоосновная стеклофаза
54	37,45	0,37	0,45	3,14	19,87	2,48	26,11	9,87	0,75	5,93	42,58	36,55	0,86	Низкоосновная стеклофаза
55	37,37	0,36	0,67	3,44	19,99	2,87	25,50	9,62	1,12	6,45	42,84	35,70	0,83	Низкоосновная стеклофаза
56	35,95				16,51		43,72	3,82			35,38	61,21	1,73	Высокоосновная стеклофаза, склонная к кристаллизации в форме β-Ca_2SiO_4
57	38,11				16,76		43,62	1,51			35,91	61,07	1,70	Высокоосновная стеклофаза, склонная к кристаллизации в форме β-Ca_2SiO_4
58	35,38				17,00	0,20	45,51	1,92			36,43	63,71	1,75	Высокоосновная стеклофаза, склонная к кристаллизации в форме β-Ca_2SiO_4

Приложение Б

(обязательное)

Таблица Б2 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 4.13

Спектр	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
13	40,77			16,24		41,98	1,02			34,80	58,77	1,69	Двухкальциевый силикат*
14	39,29			16,23		43,46	1,02			34,779	60,84	1,75	Двухкальциевый силикат*
16	36,33	0,76	2,09	7,14	0,28	16,04	37,17	1,27	3,95	15,30	22,46	1,47	Феррит
17	36,83	0,73	2,11	7,78	0,55	15,12	36,89	1,22	3,99	16,67	21,17	1,27	Феррит
18	39,04	0,35	2,54	18,31	1,76	25,64	12,15	0,58	4,80	39,24	35,90	0,91	Низкоосновная стеклофаза
19	58,77	0,27	2,2	16,38	1,17	16,26	4,77	0,45	4,16	35,10	22,76	0,65	Низкоосновная стеклофаза

Примечание - теоретическое содержание в 100% двухкальциевого силиката (Ca_2SiO_4): кальция– 46,5%, кремния – 16,3%

Приложение Б

(обязательное)

Таблица Б3 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 4.14

Спектр	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
99	40,29	0,46	0,33	15,71	0,16	0,33	41,15	1,57	0,77	0,62	33,66	57,61	1,71	Двухкальциевый силикат*
100	38,40			15,53	0,17	0,38	44,25	1,27			33,28	61,95	1,86	Двухкальциевый силикат
101	36,71			16,08	0,18	0,25	45,36	1,42			34,46	63,50	1,84	Двухкальциевый силикат
102	40,26		0,48	16,34	0,15	0,55	40,41	1,81		0,91	35,01	56,57	1,62	Двухкальциевый силикат
103	35,04	0,25	2,69	18,06		3,41	25,04	14,74	0,42	5,08	38,70	35,06	0,91	Низкоосновная стеклофаза
104	35,22	0,22	2,70	18,03		3,45	24,90	14,69	0,37	5,10	38,64	34,86	0,90	Низкоосновная стеклофаза
105	25,43	2,98	0,66				1,66	69,01	4,97	1,25		2,32		Магнетит
106	25,42	3,64	0,75	0,17			1,62	68,06	6,07	1,42	0,36	2,27		Магнетит
107	25,31	3,38	0,69				1,51	68,77	5,63	1,30		2,11		Магнетит
108	29,44	0,44	2,15	4,66			12,43	50,88	0,73	4,06	9,99	17,40		Феррит
109	32,69	0,49	2,28	4,88		0,22	13,13	46,31	0,82	4,31	10,46	18,38		Феррит
110	31,28	0,48	2,30	5,60		0,16	14,71	45,47	0,80	4,34	12,00	20,59		Феррит

Примечание - теоретическое содержание в 100% двухкальциевого силиката (Ca_2SiO_4): кальция– 46,5%, кремния – 16,3%

Приложение Б

(обязательное)

Таблица Б4 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 4.15

Спектр	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
155	27,03		0,34				0,17	72,47		0,64		0,24		Магнетит
156	26,66	6,84	0,63				0,53	64,97	11,40	1,19		0,74		Магнетит
157	27,2		0,35				0,23	72,21		0,66		0,32		Магнетит
158	27,59	8,14	0,85				0,91	62,13	13,57	1,61		1,27		Магнетит
159	38,41	0,27		19,67		0,15	39,95	1,55	0,45		42,15	55,9	1,33	Высокоосновная стеклофаза
160	37,05	0,58	0,50	20,54		0,43	38,47	2,21	0,97	0,94	44,01	53,86	1,22	Высокоосновная стеклофаза
161	37,95	0,22		20,14			40,54	1,14	0,37		43,16	56,76	1,31	Высокоосновная стеклофаза
162	40,49	0,25		19,12			38,55	1,59	0,42		40,97	53,97	1,31	Высокоосновная стеклофаза
163	37,63	3,72	3,18	18,35	0,18	0,73	18,6	17,59	6,20	6,01	39,32	26,04	0,66	Низкоосновная стеклофаза
164	37,04	5,05	3,05	20,04			18,27	16,55	8,42	5,76	42,94	25,58	0,60	Низкоосновная стеклофаза
165	36,75	4,52	3,11	18,78		0,17	17,22	19,46	7,53	5,87	40,24	24,12	0,60	Низкоосновная стеклофаза

Приложение Б

(обязательное)

Таблица Б5 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 4.16

спектр	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
186	26,49	2,46	0,70			1,09		69,26	4,10	1,32		1,53		Магнетит
187	25,48	1,88	1,33	1,04		1,70	0,28	68,29	3,13	2,51	2,23	2,38		Магнетит
188	26,66	2,4	0,72			0,92		69,3	4,00	1,36		1,29		Магнетит
189	26,32	2,05	0,62			0,93	0,32	69,77	3,42	1,17		1,30		Магнетит
190	26,75	2,19	0,61			1,01		69,44	3,65	1,15		1,41		Магнетит
191	26,61	1,86	0,66			0,97	0,29	69,62	3,10	1,25		1,36		Магнетит
192	36,38	2,17		16,89	0,23	39,61		4,72	3,62		36,19	55,45	1,53	Высокоосновная стеклофаза
193	35,6	2,13	0,47	16,94	0,83	38,87		5,15	3,55	0,89	36,30	54,42	1,50	Высокоосновная стеклофаза
194	36,3	1,92	0,89	16,97	1,04	37,65		4,97	3,2	1,68	36,36	52,71	1,45	Высокоосновная стеклофаза

Приложение Б

(обязательное)

Таблица Б6 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 4.17

Спектр	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Mn	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
1	35,94			16,92			46,19		0,95			36,26	64,67	1,78	Двухкальциевый силикат
2	35,30			16,93	0,25	0,18	46,43		0,90			36,28	65,00	1,79	Двухкальциевый силикат
3	34,07			17,03	0,23		47,59		1,08			36,49	66,63	1,83	Двухкальциевый силикат
4	34,53			16,88	0,24	0,19	47,08		1,09			36,17	65,91	1,82	Двухкальциевый силикат
5	26,79	3,37					2,55	0,41	66,88	5,62			3,57		Магнетит
6	26,49	4,74					1,91	0,37	66,49	7,90			2,67		Магнетит
7	27,89	3,17		0,48			3,36	0,41	64,68	5,28		1,03	4,70		Магнетит
8	27,58	4,48					2,03	0,36	65,56	7,47			2,84		Магнетит
9	32,07		1,85	4,05			13,55		48,48		3,49	8,68	18,97		Феррит
10	32,41	0,57	1,38	3,77			12,44		49,43	0,95	2,61	8,08	17,42		Феррит
11	29,86	0,59	1,29	2,44			9,88		55,94	0,98	2,44	5,23	13,83		Феррит
12	26,34	4,50	0,67				1,04	0,23	67,22	7,50	1,27		1,46		Магнетит
13	26,85	5,14					1,28	0,26	66,46	8,57			1,79		Магнетит
14	26,18	4,43					1,37	0,34	67,68	7,38			1,92		Магнетит
15	26,70	3,63	0,61				1,64		67,43	6,05	1,15		2,30		Магнетит
16	28,79	3,58	0,64	1,16			5,12	0,28	60,44	5,97	1,21	2,49	7,17		Магнетит
17	26,59	4,12	0,76				1,19	0,23	67,12	6,87	1,44		1,67		Магнетит
18	35,82			16,69	0,21	0,19	46,13		0,96			35,76	64,58	1,81	Двухкальциевый силикат
19	24,45	3,90	0,58				1,59	0,27	69,21	6,50	1,10		2,23		Магнетит

Приложение В

(обязательное)

Результаты рентгеноспектрального анализа микроструктур агломератов, полученных с использованием серпентинитомагнезитов

Таблица В1 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 5.7

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
47	28,28		1,67	0,35	0,74		1,86	67,09	2,78	0,66	1,59	2,60		Магнетит
48	27,78		1,80	0,30	0,75		1,81	67,56	3,00	0,57	1,61	2,53		Магнетит
49	26,89		1,59	0,40			0,95	70,17	2,65	0,76		1,33		Магнетит
50	27,91		1,65	0,34	0,27		1,32	68,50	2,75	0,64	0,58	1,85		Магнетит
51	27,95		1,67	0,34			1,00	69,05	2,78	0,64		1,40		Магнетит
52	26,60		1,70	0,43			0,84	70,43	2,83	0,81		1,16		Магнетит
53	27,44		1,67	0,50			0,65	69,73	2,78	0,94		0,91		Магнетит
54	35,19	0,27		1,71	21,02	1,48	31,99	8,17		3,23	45,04	44,79	0,99	Низкоосновная стеклофаза
55	40,70	0,20	0,16	0,63	18,43	0,36	37,10	2,43	0,27	1,19	39,49	51,94	1,31	Стеклофаза ранкинитового состава*
62	44,40		0,74	3,18		0,33	22,36	28,82	1,23	6,01	0	31,30		Твердый раствор феррооккерманита
63	37,40		0,44	1,68	16,48	0,25	18,09	25,49	0,73	3,17	35,31	25,33		Твердый раствор феррооккерманита
64	40,10		0,53	1,55	15,83		21,29	20,70	0,88	2,93	33,92	29,81		Твердый раствор феррооккерманита
65	40,13			1,56	16,87	0,53	22,93	17,81	0	2,95	36,15	32,10		Твердый раствор феррооккерманита
66	39,56				19,70		39,27	1,47	0	0	42,21	54,98	1,30	Стеклофаза ранкинитового состава
67	40,12				19,83		38,47	1,58	0	0	42,49	53,86	1,27	Стеклофаза ранкинитового состава
68	39,94				19,68		39,45	0,94	0	0	42,17	55,23	1,31	Стеклофаза ранкинитового состава
69	32,76		1,06	0,33	2,99		7,62	55,24	1,77	0,62	6,41	10,67		Магнетит
70	32,01		0,83	0,44			5,40	61,33	1,38	0,83	0	7,56		Магнетит
71	29,15		1,16	0,38	0,27		1,98	67,05	1,93	0,72	0,58	2,77		Магнетит

Примечание - Теоретическое содержание в 100% ранкинита ($Ca_3Si_2O_7$) : кальция – 41,7%, кремния – 19,4%

Приложение В

(обязательное)

Таблица В2 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 5.8

спектр	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
97	26,02	2,96	0,28	0,12		0,74	69,87	4,93	0,53	0,26	1,036		Магнетит
98	26,04	2,97	0,35	0,15		0,77	69,72	4,95	0,66	0,32	1,08		Магнетит
99	25,64	2,9	0,28	0,14		0,74	70,3	4,83	0,53	0,30	1,04		Магнетит
100	25,72	2,54	0,38			0,75	70,61	4,23	0,72		1,05		Магнетит
101	26,58	2,41	0,30			1,26	69,45	4,02	0,57		1,76		Магнетит
102	25,82	2,94	0,33	0,14		0,77	70,00	4,90	0,62	0,30	1,08		Магнетит
106	38,89			19,63		40,35	1,12			42,06	56,49	1,34	Стеклофаза ранкинитового состава
107	37,36			20,07	0,12	41,24	1,21			43,01	57,74	1,34	Стеклофаза ранкинитового состава
108	37,26	0,12		19,98		41,3	1,34	0,20		42,81	57,82	1,35	Стеклофаза ранкинитового состава
109	36,49	1,03	1,97	18,12	0,68	19,31	22,16	1,72	3,72	38,83	27,03		Твердый раствор феррооккерманита
110	27,24	2,71	0,34			1,00	68,71	4,52	0,64		1,40		Магнетит
111	26,04	1,64	0,33	0,20		1,48	70,3	2,73	0,62	0,43	2,072		Магнетит
112	26,93	1,60	0,34	0,26		1,90	68,96	2,67	0,64	0,55	2,66		Магнетит
113	29,30	1,79	0,31	0,82		3,94	63,84	2,98	0,59	1,75	5,516		Магнетит

Приложение В

(обязательное)

Таблица В3 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 5.9

Спектр	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
31	27,24	5,23	0,22	0,14	1,55	65,62	8,712	0,42	0,30	2,17		Магнетит
32	27,47	5,18	0,25	0,13	1,39	65,59	8,63	0,47	0,28	1,95		Магнетит
33	27,37	5,11	0,27		1,20	66,06	8,52	0,51		1,68		Магнетит
34	26,99	5,44	0,25		0,74	66,58	9,07	0,47		1,04		Магнетит
35	26,89	5,00	0,31		1,41	66,39	8,33	0,59		1,97		Магнетит
36	31,79	1,37	0,51	4,70	12,06	49,57	2,28	0,96	10,07	16,88		Феррит
37	30,75	1,27	0,64	4,51	11,31	51,52	2,12	1,21	9,66	15,83		Феррит
38	30,88	1,09	0,67	4,37	11,44	51,55	1,82	1,27	9,36	16,02		Феррит
39	37,09	0,12		19,51	41,84	1,43	0,20		41,81	58,56	1,40	Стеклофаза ранкинитового состава*
40	37,60	0,22		19,48	39,85	2,84	0,37		41,74	55,79	1,34	Стеклофаза ранкинитового состава

Примечание - Теоретическое содержание в 100% ранкинита ($Ca_3Si_2O_7$) : кальция – 41,7%, кремния – 19,4%

Приложение В

(обязательное)

Таблица В4 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 5.10

Спектр	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/SiO_2	Фазовая составляющая
78	39,30			16,24	0,23		42,91	1,32	0		34,80	60,07	1,73	Двухкальциевый силикат*
79	38,51			15,8	0,18	0,22	43,78	1,51	0		33,84	61,29	1,81	Двухкальциевый силикат
80	37,08			16,33	0,18	0,41	43,59	2,41	0		34,99	61,03	1,74	Двухкальциевый силикат
81	29,51		1,32	3,01			10,73	55,43	0		6,45	15,02		Феррит
82	29,55		1,29	3,26			10,67	55,24	0		6,99	14,94		Феррит

Примечание - теоретическое содержание в 100% двухкальциевого силиката (Ca_2SiO_4): кальция– 46,5%, кремния – 16,3%

Приложение В

(обязательное)

Таблица В5– Химический состав спектров, указанных на рисунке 5.11

Спектр	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
74	26,89	2,69	0,51	0,13			0,54	69,24	4,48	0,96	0,28	0,76		Магнетит
75	26,65	2,59	0,35				0,5	69,91	4,32	0,66		0,7		Магнетит
76	26,93	2,61	0,42	0,12			0,62	69,3	4,35	0,79	0,2571	0,868		Магнетит
77	26,4	2,5	0,35	0,14			0,62	70	4,17	0,66	0,3	0,868		Магнетит
78	25,74	2,54	0,38	0,14			0,69	70,51	4,23	0,72	0,3	0,966		Магнетит
79	26,81	2,52	0,35				0,62	69,7	4,2	0,66		0,868		Магнетит
80	38,8	0,68	1,27	19,62	0,1	1,12	27,87	10,54	1,13	2,40	42,043	39,018	0,93	Низкоосновная стеклофаза
81	39,16	0,68	1,2	19,42	0,1	1,09	27,37	10,98	1,13	2,27	41,614	38,318	0,93	Низкоосновная стеклофаза
82	38,59	0,58	1,19	18,25	0,1	1,13	26,28	13,88	0,97	2,25	39,107	36,792	0,94	Низкоосновная стеклофаза
83	39,71	0,62	1,28	18,91	0,13	1,33	26,22	11,81	1,03	2,42	40,521	36,708	0,91	Низкоосновная стеклофаза
84	39,13	0,56	1,35	18,98	0,11	1,31	26,28	11,96	0,93	2,55	40,671	36,792	0,90	Низкоосновная стеклофаза
85	35,23	1,65	0,3	2,26			9,73	50,83	2,75	0,57	4,8429	13,622		Феррит
86	28,79	1,99	0,37	0,32			2,34	66,2	3,32	0,70	0,6857	3,276		Магнетит
87	27,8	2,03	0,35	0,18			1,29	68,11	3,38	0,66	0,3857	1,806		Магнетит
88	26,99	2,01	0,34	0,53			1,99	68,14	3,35	0,64	1,1357	2,786		Магнетит

Приложение В

(обязательное)

Таблица В6 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 5.12

Спектр	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
157	57,13	1,05	0,65	5,12		8,91	27,14	1,75	1,23	10,97	12,47		Феррит
158	31,78	1,08	0,63	5,14		12,12	49,25	1,80	1,19	11,01	16,97		Феррит
159	33,88	0,84	0,62	6,12		15,83	42,72	1,40	1,17	13,11	22,16		Феррит
160	31,11	1,00	0,62	4,77		11,74	50,75	1,67	1,17	10,22	16,44		Феррит
161	27,89	4,61	0,22	0,16		1,52	65,61	7,68	0,42	0,34	2,13		Магнетит
162	29,36	4,18	0,27	1,18		3,75	61,26	6,97	0,51	2,53	5,25		Магнетит
163	38,21	0,52	0,54	18,73	1,25	26,87	13,88	0,87	1,02	40,14	37,62	0,94	Низкоосновная стеклофаза
164	37,69	0,68	0,53	18,3	1,22	26,42	14,77	1,13	1,00	39,21	36,99	0,94	Низкоосновная стеклофаза
165	35,09			16,68	0,21	44,43	3,59			35,74	62,20	1,74	Двухкальциевый силикат*
166	36,19			15,25		42,95	5,62			32,68	60,13	1,84	Двухкальциевый силикат

Примечание - теоретическое содержание в 100% двухкальциевого силиката (Ca_2SiO_4): кальция– 46,5%, кремния – 16,3%

Приложение Г

(обязательное)

Результаты рентгеноспектрального анализа микроструктур агломератов, полученных с использованием комбинированного флюса

Таблица Г1 – Химический состав спектров, указанных на рисунке 5.20

Спектр	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	CaO/ SiO_2	Фазовая составляющая
190	24,71	1,88	0,39	0,14		0,7	72,18	3,13	0,74	0,30	0,98		Магнетит
191	24,51	1,88	0,39	0,18		0,75	72,28	3,13	0,74	0,39	1,05		Магнетит
192	25,43	1,8	0,44	0,15		0,65	71,54	3,00	0,83	0,32	0,91		Магнетит
193	24,82	1,84	0,32	0,14		0,71	72,17	3,07	0,60	0,30	0,99		Магнетит
194	24,66	1,71	0,33	0,18		0,67	72,27	2,85	0,62	0,39	0,94		Магнетит
195	36,06	0,12		19,95		42,76	1,11	0,20		42,75	59,86	1,40	Стеклофаза ранкинитового состава*
196	36,79	0,14		19,85		41,92	1,3	0,23		42,54	58,69	1,38	Стеклофаза ранкинитового состава
197	36,64			19,62		41,88	1,87			42,04	58,63	1,39	Стеклофаза ранкинитового состава
198	36,8	0,15		19,26		41,9	1,91	0,25		41,27	58,66	1,42	Стеклофаза ранкинитового состава
199	34,84	0,64	1,44	15	0,65	19,88	27,36	1,07	2,72	32,14	27,83		Твердый раствор феррооккерманита
200	34,56	0,47	1,33	14,74	0,31	20,78	27,61	0,78	2,51	31,59	29,09		Твердый раствор феррооккерманита

Примечание – Теоретическое содержание в 100% ранкинита ($Ca_3Si_2O_7$) : кальция – 41,7%, кремния – 19,4%

Приложение Д

(обязательное)

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

АО «Уральская Сталь»

_____ С.П. Зубов

«___» _____ 2018 г.

АКТ

опытно-промышленных испытаний магнийсодержащего материала на основе силиката магния (серпентинитомагнезита) в качестве компонента агломерационной шихты

В период с 17.07.2017 по 21.07.2017 гг. при выполнении научно-исследовательской работы «Использование магнезиальных добавок в условиях агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» с целью полной или частичной замены сидерита БРУ» по договору № УС/17-653 от 24.04.2017 были проведены опытно-промышленные (ящичные) испытания магнезиального компонента агломерационной шихты - серпентинитомагнезита с целью повышения металлургических свойств агломерата. Химический состав применяемого материала приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав серпентинитомагнезитов Халиловского месторождения

Химический состав (по массе),%								
$Fe_{общ}$	FeO	Fe_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	MnO	S+P	п.п.п
4-7 7,8	5-10 9,6		35-40 33,0	0,05-1,2 1,1	36-40 33,3	0-0,15 0,12	0,03-0,05 0,032	13-16 15,1
*В числителе общий состав (предоставленный ЗАО «Литосфера»), в знаменателе – используемый при проведении экспериментов.								

Испытания проводились по методике, разработанной НИТУ «МИСиС» совместно с лабораторией по исследованию технологических процессов в аглодоменном и сталеплавильном производстве ЦЛК АО «Уральская Сталь».

При составлении плана экспериментов определены следующие «начальные» условия:

- химический состав экспериментального агломерата принимался «базовый» (2% MgO и $CaO/SiO_2 = 1,5$), что соответствует условиям работы цеха;

- оптимальное содержание углерода в шихте подбиралось экспериментальным путем для условий содержания FeO в агломерате 10-12%;

- серпентинитомагнезит (фракция 0-1 мм) использовался как основной магнезиальный компонент аглошихты (шифр опыта СМ(П)), а также в составе комбинированного флюса, содержащего 90% сидерита БРУ и 10% серпенинитомагнезита (шифр опыта КФ(П)).

Опытно-промышленные (ящичные) спекания проводились на агломерационной машине № 3. Для корректности получаемых опытных данных, параллельно с исследованием опытной шихты, проводили аналогичные испытания со стандартной шихтой (шифр опыта БС(П)). Компонентный состав шихты представлен в таблице 2. Полученные результаты сведены в таблицу 3.

Таблица 2 - Компонентный состав агломерационной шихты

Показатели/номер опыта	Шифр опыта		
Условное обозначение опыта	БС(П)	КФ(П)	СМ(П)
Расход компонентов аглошихты, кг/т*: концентрат МГОКа	598,97	614,48	652,95
аглоруда МГОКа	120,20	119,45	117,60
возврат	327,64	329,23	333,18
Аглоруда БРУ	**135,05**	**96,25**	**0**
Итого железорудного сырья	1181,86	1159,41	1103,73
серпентинитомагнезит	0	**10,47**	**36,45**
известняк	221,24	224,54	232,72
коксик	57,42	57,04	56,08
*При проведении опытно-промышленных спеканий расчет расхода компонентов производился для условий получения массы шихты 90 кг/опыт			

Таблица 3 – Результаты опытно-промышленных (ящичных) спеканий

Показатели/номер опыта		Шифр опыта		
Условное обозначение опыта		БС(П)	КФ(П)	СМ(П)
Фактическая основность агломерата CaO/SiO_2 (B_2)		1,47	1,51	1,49
Фактическое содержание MgO в агломерате, %		2,05	2,10	1,97
Фактическое содержание Fe в агломерате, %		52,5	52,2	51,8
Содержание мелочи 0-1 мм в окомкованной шихте, %		2,32	2,15	1,93
Эквивалентный диаметр гранул окомкованной шихты, мм		3,93	4,25	4,68
Относительная усадка слоя, %		12,03	11,6	9,24
Выход годного агломерата, %		72,13	76,01	76,85
Прочность спека на сбрасывание (ГОСТ 25471-82), %		84,4	86,2	87,9
Прочность агломерата (ГОСТ 15137-77), %	на удар	63,9	69,4	72,8
	на истирание	5,62	5,31	5,39

Полученные результаты показали, что серпентинитомагнезит способствует росту выхода годного агломерата и улучшению его прочностных характеристик.

Наиболее рациональным является использование опытного материала в составе комбинированного флюса (90% сидерита БРУ, 10% серпентинитомагнезита).

На основании вышеизложенного рекомендуется провести промышленные испытания комбинированного магнезиального флюса заявленного состава в условиях агломерационного цеха АО «Уральская Сталь».

От АО «Уральская Сталь»

Начальник ЦЛК

_____ В.М. Чижов

Главный специалист по аглококсодоменному производству технического управления

_____ А.А. Редькин

Начальник агломерационного цеха

_____ К.М. Степанов

Ведущий специалист ЦЛК

_____ Н.А. Майстренко

От НИТУ «МИСиС»

Доцент кафедры ЭРПТ НИТУ «МИСиС»

_____ В.Б. Горбунов

Зав. каф. МТиО НФ НИТУ «МИСиС»

_____ А.Н. Шаповалов

Инженер каф. МТиО
НФ НИТУ «МИСиС»

_____ Е.В. Овчинникова