

6  
A-60  
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

На правах рукописи

Инженер Г.С. ВАСИЛЬЕВ

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗО-  
РУДНЫХ ШИХТ И КАЧЕСТВО ОКУСКОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность № 05.321 - металлургия  
черных металлов

(Диссертация написана на русском языке)

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук.

Днепропетровск

1971 г.

919

Работа выполнена в Проблемной лаборатории подготовки металлургического сырья Днепропетровского ордена Трудового Красного Знамени металлургического института и на опытно-промышленной фабрике окомкования предприятия "Укрчермет-руда"

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:**

кандидат технических наук, доцент Г. Г. ЕФИМЕНКО

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:**

доктор технических наук, профессор Е. Ф. ВЕГМАН,

кандидат технических наук, доцент А. К. РУДКОВ.

Ведущее предприятие - Днепропетровский ордена Ленина металлургический завод имени Петровского.

Автореферат разослан 15.02.71 1971 г.

Защита диссертации состоится \_\_\_\_\_ 1971 г.

на заседании Ученого Совета металлургического факультета Днепропетровского ордена Трудового Красного Знамени металлургического института.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: Днепропетровск, 5, пр. Гагарина, 4, Ученый Совет.

**УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА**

кандидат технических наук, доцент

О. С. ЕРЕСКОВСКИЙ

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Инженер Г. С. ВАСИЛЬЕВ

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗО-  
РУДНЫХ ШИХТ И КАЧЕСТВО ОКУСКОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность № 05.321 - металлургия  
черных металлов

(Диссертация написана на русском языке)

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук.

Днепропетровск

1971 г.

Центральная научная библиотека

60

Г л а в а I  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ЖЕЛЕ-  
ЗОРУДНОГО СЫРЬЯ С ДОБАВКАМИ МАГНЕЗИИ В ВИДЕ РАЗЛИЧНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ

На основании литературных данных и работ автора показано, что ввод магнeзии в железорудную шихту приводит к повышению температуры расплавления шихты.

Анализ литературных данных о влиянии магнeзии на качество окучкованного железорудного сырья, скорость спекания и выход годного продукта показал, что многочисленные исследования, посвященные этим вопросам, весьма противоречивы. В основном это вызвано проведением экспериментов при различных, часто несопоставимых, шихтовых условиях. Основные выводы различных исследователей сводятся, в подавляющем большинстве, к тому, что магнeзия позволяет значительно увеличить выход годного и прочность окучкованного продукта. Скорость же спекания при этом снижается.

Использование магнeзии в виде различных соединений при окучковании железорудного металлургического сырья приводит к образованию фазового состава, отличающегося по своим качественным характеристикам тем, что наличие магнeзии и повышение её содержания вызывает снижение содержания ферритов кальция и стекла в связи с образованием мелкозернистой структуры конечного продукта.

В связи с тем, что ввод магнeзии изменяет фазовый состав окучкованного продукта, изменяется и его восстановимость.

Также показано, что окучкованные железорудные материалы, содержащие магнeзию, благоприятно влияют на показатели доменной плавки за счет изменения шлакового режима.

Критический анализ литературных данных и теоретические обобщения позволили сделать вывод, что весь комплекс влияний магнeзии на процессы формирования спека и свойства конечного продукта может быть использован для получения металлургического сырья высшего качества.

Теоретически обоснованы выводы о положительном влиянии магнезии на прочность спека при его восстановлении и необходимости специальных исследований, подтверждающих точку зрения автора на рассматриваемые вопросы.

## Глава II.

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОКУСКОВАННОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ.

#### I. Методика исследования.

Для определения прочности минералов, входящих в состав окускованных железорудных материалов, спеканием были получены оливины -  $(CaO)_{0,5} \cdot (FeO)_{1,5} \cdot SiO_2$ ;  $CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$ ;  $CaO_{1,5} \cdot (FeO)_{0,5} \cdot SiO_2$ ; фаялит -  $2FeO \cdot SiO_2$ ; ферриты кальция -  $CaO \cdot Fe_2O_3$  и  $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ; феррит магния -  $MgO \cdot Fe_2O_3$  и кальциево-магниевый феррит состава -  $(CaO)_{0,5} \cdot (MgO)_{0,5} \cdot Fe_2O_3$ . Все ферриты получены в окислительной атмосфере, а смеси материалов, рассчитанные по стехиометрическим соотношениям на оливины, спекали в печи Таммана.

Определение микротвердости и микрохрупкости искусственных минералов и минералов в агломерате осуществляли на микротвердомере ПМТ-3, а прочности минералов - в шаровой мельнице со стальными шарами  $\phi$  15 и 19 мм при 96 об/мин. Пробу измельчали в течение 55 мин с промежуточными отсевами ее на фракции 5-7; 3-5; 1-3 и 0-1 мм через каждые 5 минут дробления, а после 25 минут - каждые 10 минут.

Исследовали на прочность в барабане: оливины переменного состава -  $(CaO)_x \cdot (FeO)_{2-x} \cdot SiO_2$  при  $x=0; 0,5; 1,0$ ; ферриты кальция -  $CaO \cdot Fe_2O_3$ ,  $2CaO \cdot Fe_2O_3$  и кальциево-магниевые ферриты -  $(CaO)_{0,5} \cdot (MgO)_{0,5} \cdot Fe_2O_3$  и  $MgO \cdot Fe_2O_3$ . Прочность агломерата определяли в этой же мельнице при 68 об/мин. Рассев на фракции 10-15; 5-10 и 0-5 мм производили через 5, 20 и 30 минут дробления. Прочность определяли по выходу фракции 0-5 мм.

Опытные агломераты основностью  $CaO/SiO_2$ ; 0,5; 1,0; 1,2; 1,3; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 получали из магнетитового концентрата (ДГОК), гематитовой руды, известняка-ракушечника. Шихту спекали в

лабораторной чаше  $\phi$  180 мм и  $H = 300$  мм.

#### 2. Определение прочности искусственных минералов.

Совместное рассмотрение данных микротвердости и прочности показало, что самые прочные минералы при испытании их в барабане оказались наименее хрупкими и обладали высокой микротвердостью.

Полученные результаты (с учетом микротвердости, микрохрупкости и прочности минералов) позволили расположить их в следующий ряд по степени убывания сопротивляемости разрушению:  $(CaO)_{0,5} \cdot (MgO)_{0,5} \cdot Fe_2O_3$ ,  $MgO \cdot Fe_2O_3$ ;  $CaO \cdot Fe_2O_3$ ;  $(CaO)_{0,5} \cdot (FeO)_{1,5} \cdot SiO_2$ ;  $CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$ ;  $2CaO \cdot Fe_2O_3$ .

#### 3. Влияние основности на прочность окускованных железорудных материалов.

Увеличение основности приводит к изменению минералогического состава окускованного железорудного материала. С ростом содержания  $CaO$  в шихте происходит увеличение содержания  $CaO$  в магнетите, оливинах и ферритах кальция. При этом изменяются и их качественные характеристики: прочность и восстановимость.

Поскольку качество окускованного железорудного продукта в значительной мере обусловлено характеристикой минералов, входящих в его состав, и их связью между собой, наиболее прочные образцы окускованного железорудного материала без  $MgO$  могут быть получены в условиях, обеспечивающих максимальное образование в его структуре однокальциевых ферритов или оливинов с низким содержанием извести. При спекании шихт, содержащих магнезию, образуется кальциево-магниевый феррит и магнезиоферрит, которые являются самыми прочными из всех изученных минералов.

## Глава III.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНЕЗИИ И ТЕРМОСЪЕМОСТИ АГЛОМЕРАТА НА ЕГО ПРОЧНОСТЬ, МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И РАСХОД ТОПЛИВА ДЛЯ СПЕКАНИЯ.

#### I. Методика исследования.

Исследовали агломерат трех основностей - 0,9; 1,3 и 2,0 при

постоянном соотношении CaO и MgO (1:1).

После спекания из агломерата, охлажденного до 100-120°C, отбирали три пробы (фракции 30-100 мм) по 3,3 кг, две из них загружали в муфели. В одном из них температуру повышали до 900°C, в другом - до 1050°C; агломерат выдерживали при этих температурах в течение 2-х часов, а затем вместе с муфелем охлаждали. Третью (контрольную) пробу не отжигали.

О прочности агломерата судили по выходу фракций 0-5 и +15 мм при испытании проб в барабане (со стальными шарами) диаметром 285 и  $\varnothing$ -180 мм, вращающемся со скоростью 60 об/мин в течение 30 минут.

## 2. Изменение прочности агломератов при введении в шихту магнезии и вследствие отжига в окислительной атмосфере.

Установлено, что отжиг при температуре 1050°C упрочняет агломерат в большей мере, чем отжиг при температуре 950°C. Добавка магнезии в шихту приводит, как правило, к увеличению прочности агломерата. Влияние магнезии на увеличение прочности агломерата более заметно при основности агломератов 1,3 и 2,0.

## 3. Результаты определения микротвердости магнетита и цементирующей составляющей.

Наличие магнезии в агломерационной шихте привело к повышению микротвердости магнетита и цементирующей составляющей полученного агломерата.

## 4. Распределение FeO, CaO и MgO по фракциям 0-5 и +5 мм после дробления опытных агломератов.

Данные о содержании CaO, FeO и MgO в частицах агломерата размером 0-5 и +5 мм представлены в таблице I.

При основности 0,9 и отсутствии MgO, содержание FeO в частицах размером 0-5 мм меньше, чем в более крупных (+5 мм). Отжиг не нарушает этой закономерности.

Повышение основности до 1,3-2,0 изменяет картину; фракция 0-5 мм оказывается более насыщенной FeO. Лишь окислительный отжиг приводит к тому, что во фракции 0-5 мм содержание FeO становится меньше, чем во фракции +5 мм. Установлена четкая закономерность - чем выше основность и температура отжига агломерата, тем ниже содержание FeO в исследованных фракциях о MgO.

Таблица I.

Содержание CaO, FeO и MgO во фракциях 0-5 мм и +5 мм(%).

Агломерат	Основность	Фракция, мм	Контрольная проба	CaO		FeO		MgO			
				Отжиг при 900°C	Отжиг при 1050°C	Отжиг при 900°C	Отжиг при 1050°C	Отжиг при 900°C	Отжиг при 1050°C		
Без магнезии	0,9	0-5	10,8	10,6	10,9	15,9	11,8	10,8	-	-	-
		+5	10,9	10,7	11,8	18,2	16,1	13,5	-	-	-
	1,3	0-5	14,7	14,9	13,5	19,6	12,1	8,7	-	-	-
		+5	14,4	14,4	14,4	16,5	15,0	13,1	-	-	-
о магнезии	2,0	0-5	21,9	21,7	21,9	18,6	8,0	4,6	-	-	-
		+5	20,8	20,7	20,9	17,7	9,6	6,8	-	-	-
	0,9	0-5	4,3	4,6	4,8	13,4	9,0	6,7	4,7	4,2	5,2
		+5	5,2	5,0	5,1	12,7	11,0	8,3	5,9	5,9	6,0
незначительной	1,3	0-5	6,8	6,7	7,1	9,0	6,4	6,1	6,2	6,9	7,6
		+5	6,3	7,0	7,3	9,4	7,7	6,7	7,6	7,9	6,4
	2,0	0-5	9,2	9,4	9,3	6,8	4,5	4,5	-	-	-
		+5	8,8	9,9	9,8	6,4	3,2	3,2	-	-	-

Установлено, что после одних суток хранения агломерата, не содержащего MgO (основностью 1,3), участки представлявшие собой монолит, превратились в пылевидную массу. Частицы этой пыли размером 0-0,2 мм подвергли химическому и рентгеноструктурному анализу. Химическим анализом установлено, что они содержат 30,85 % FeO; 14,85 % CaO и 10,20 % SiO<sub>2</sub>, в то время как зерна +5 мм - 12,86 % FeO; 14,7 % CaO и 10,62 % SiO<sub>2</sub>, т.е. в разрушившихся участках агломерата содержание FeO оказалось в 2,3 раза больше, чем в наиболее прочных.

Рентгеноструктурный анализ этих же проб показал, что в пыле-

видной части основная фаза — магнетит, четко выражен вустит ( $\text{FeO}$ ), очень слабо  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и очень-очень слабо металлическое железо. Крупная фракция представлена магнетитом (в основном) и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , содержание которой меньше, чем магнетита. Линии закиси железа (вустита) не обнаружены.

Установлено, что в агломератах с  $\text{MgO}$  содержание  $\text{FeO}$  во фракции 0-5 мм и +5 мм значительно ниже, чем в агломератах аналогичных основностей, но без  $\text{MgO}$ . Причем, чем выше основность агломерата, тем существенней эта разница.

Показано, что содержание  $\text{FeO}$  в агломератах с  $\text{MgO}$  меньше, чем в агломератах без  $\text{MgO}$ , потому что  $\text{MgO}$  в процессе спекания шихты препятствует восстановлению  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  магнетита до  $\text{FeO}$  за счет того, что  $\text{MgO}$  образует с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  соединение  $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  или же кальциево-магниевого феррита.

Распределение  $\text{CaO}$  в агломератах без  $\text{MgO}$  основностью 0,9 и 1,3 (с отжигом и без отжига) практически одинаково, а в агломерате основностью 2,0 содержание  $\text{CaO}$  во фракции 0-5 мм несколько выше, чем во фракции +5 мм.

В агломератах с добавкой  $\text{MgO}$  всех трех основностей (с отжигом и без отжига) распределение  $\text{CaO}$  по фракциям 0-5 и +5 мм практически одинаково.

Из таблицы I видно, что содержание  $\text{MgO}$  несколько больше во фракции +5 мм.

#### 5. Самопроизвольное разрушение железорудного офлюсованного агломерата.

При определении влияния расхода топлива на самопроизвольное разрушение агломерата в процессе охлаждения показано, что повышенный расход топлива приводит к увеличению температуры в слое,

благоприятствуя модификационному превращению двукальцевого силиката из  $\beta \rightarrow \gamma$  фазу. Кроме этого установлено, что повышенный расход топлива приводит к образованию вустита, который наблюдается в рассыпавшейся части агломерата. В связи с этим сделан вывод, что разрушение агломерата происходит в тех участках, где была более высокая температура спекания и более восстановительная атмосфера, т.е. там, где расход топлива был выше оптимального.

Сделан вывод, что содержание  $\text{FeO}$  в офлюсованных агломератах не является показателем прочности.

#### 6. Изменение прочности агломерата основностью 1,3 при использовании магнезии и его отжига продуктами горения природного газа.

Шихту спекали в чаше с площадью спекания  $0,1 \text{ м}^2$ , а отжиг агломерата проводили в аглочаше после окончания спекания при помощи газовой горелки, перекрывающей всю площадь спекания. Горелку зажигали сразу после окончания процесса спекания. Пламя от горелки засасывалось в слой агломерата продолжавшим работать эксгаустером. Определение прочности агломерата проводили в барабане Рубина по общепринятой методике.

Установлено, что влияние отжига на изменение прочности агломерата начинало сказываться через 8 минут.

Использование магнезии в виде магнезита (каустического) при полной замене извести на магнезию, привело к увеличению выхода фракции +30 мм на 3,8 %, а выход мелочи (0 - 5 мм) увеличился незначительно (на 0,7 %). Небольшое увеличение выхода мелочи при полной замене извести на магнезию объясняется тем, что ввод магнезии приводит к увеличению температуры плавления железорудных материалов. Расход же топлива, на спекание был постоянным и при полной замене извести на магнезию оказался недостаточным.

В ходе изучения влияния магнезии на прочность агломерата было обнаружено, что при спекании шихт с магнезией область высоких температур по высоте слоя становится больше, что способствует лучшему формированию конечной структуры агломерата.

#### 7. Изменение минералогического состава и структуры агломератов разной основности в результате их отжига и ввода магнезии.

Отжиг агломератов способствует раскристаллизации цементирующей фазы. Отожженные агломераты представлены более плотной структурой. Петрографический анализ показал, что при окислительном отжиге агломераты без  $MgO$  более окислены, чем агломераты, содержащие  $MgO$ . Обнаружено, что в агломератах, содержащих магнезию, ферриты кальция встречаются очень редко, и в незначительных количествах, тогда, как агломераты основности 1,3 и 2,0 без  $MgO$  содержат значительное количество ферритов кальция. Агломераты с  $MgO$  представлены более мелкокристаллической структурой и полностью раскристаллизованной цементирующей фазой. Измельчение структуры при использовании магнезии происходит за счет свойств окиси магния как катализатора-кристаллизатора, способствующей очень быстрому зарождению огромного количества центров кристаллизации по всему объему расплава.

#### 8. Влияние магнезии на расход топлива при спекании.

Для определения влияния магнезии на прочностные свойства и технико-экономические показатели процесса спекания при разном расходе топлива спекали шихту следующего состава, %:

концентрат (ЮГОКа)	- 53,2
руда гематитовая	- 5,9
известняк (доломитизированный)	- 13,4
известь	- 0,4
топливо	- 5,0
возврат	- 22,1

Проведено несколько серий спеканий при различном содержании углерода в шихте (%): 4,0; 4,35; 4,7 и 5,0. Перед спеканием шихт, содержащих магнезию, были получены контрольные агломераты без магнезии с подбором оптимального расхода топлива на спекание, которое составило 4,0 %.

Установлено, что при спекании шихты, содержащей магнезию в виде доломитизированного известняка, с расходом углерода 4,0 %, технико-экономические показатели спеканий значительно хуже, чем при спекании обычной (исходной) шихты. Увеличение расхода топлива на спекание привело к повышению выхода годного и к снижению выхода фракции 0-5 мм после испытания в барабане.

Результаты спеканий позволили установить, что замена известня на магнезию значительно увеличивает прочность агломерата только при повышении расхода углерода на спекание. Это объясняется тем, что магнезия повышает температуру плавления шихтовых материалов.

На основании ранее рассмотренных материалов о влиянии  $FeO$  на прочность офлюсованных агломератов сделан вывод о том, что  $MgO$  в процессе спекания не только препятствует восстановлению  $Fe_2O_3$  магнетита до  $FeO$ , образуя с ним магнезиоферрит ( $MgO \cdot Fe_2O_3$ ), кристаллическая решетка которого очень близка к решетке  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , но и вызывает появление в агломерате магнезиовистита ( $Fe, Mg$ ) $O$ , что препятствует появлению значительных количеств  $FeO$ .

### Глава IV.

#### ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ОКУСКОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДОБАВКОЙ В ШИХТУ МАГНЕЗИИ.

##### I. Методика исследования.

Из шихт основности 1,1; 1,3 и 2,0, отличающихся видом магнезии-содержащего материала (таблица 2), приготавливали брикеты диамет-

ром и высотой 19 мм, которые обжигали при  $T = 1250^{\circ}\text{C}$  в шахтной печи. Для каждого вида магнийсодержащего материала проводили три серии опытов с разной степенью замены CaO на MgO.

Химический состав спекаемых материалов, %:

	Fe <sub>общ.</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
Руда гематитовая	55,07	13,24	0,17	-
Концентрат (ДЮКа)	65,43	10,10	0,50	-
Известняк	-	0,48	54,37	-
Доломитизированный известняк:				
необожженный	-	0,91	42,29	9,15
обоженный (частично)	-	0,92	45,46	9,99
CaO (ЧДА)	-	-	99,00	-
MgO (чда)	-	-	-	99,00

Одну часть полученных в окислительной атмосфере брикетов основностью I, I и I,3 подвергали испытанию на раздавливание (кубики размером 5x5x5), а другую испытывали на прочность после восстановления на 20 %.

Таблица 2.

Состав шихт для получения брикетов.

Серия опытов	№ шихты	Степень замены CaO на MgO, %	Основность CaO+MgO / SiO <sub>2</sub>	Компоненты шихты, %					Доломитизированный известняк	
				концентрат	руда	известняк	известняк (чда)	MgO (чда)	не обожженный	обоженный
Ia	1	0						2,56	-	-
	2	50		76,8	8,54	12,1	1,28	1,28	-	-
	3	100						2,56	-	-
Ia	4	50	I, I	80,5	8,9	1,6	1,3	-	7,7	-
	5	100		74,0	8,2	-	-	-	17,8	-
Ia	6	50	I, I	80,5	8,9	1,8	1,4	-	-	7,5
	7	100		74,9	8,3	-	-	-	-	16,8
Ia	8	0						2,6	-	-
	9	50		73,9	8,2	15,3	1,3	1,3	-	-
Ia	10	100						2,6	-	-
	11	50	I,3	77,5	8,6	4,65	1,35	-	7,9	-
12	100	71,5		7,9	-	-	-	20,6	-	
Ia	13	50	I,3	77,5	8,6	4,8	1,4	-	-	7,7
	14	100		72,6	8,1	-	-	-	-	19,3
Ia	15	0						2,56	-	-
	16	50		66,4	7,4	23,6	1,28	1,28	-	-
Ia	17	100						2,56	-	-
	18	50	2,0	69,6	7,8	13,3	1,35	-	7,95	-
19	100	73,2		8,15	1,85	-	-	16,80	-	
Ia	20	50	2,0	69,6	7,7	13,5	1,4	-	-	7,8
	21	100		73,2	8,1	2,3	-	-	-	16,4

2. Влияние магнезии на прочность брикетов основностью I, I и I,3 в окисленном и восстановленном состояниях.

а) Исследование прочности окисленных брикетов.

При основности I, I замена 50 % CaO на MgO повысила прочность брикетов. Наибольшая прочность (3363 кг/см<sup>2</sup>) зафиксирована при вводе необоженного доломитизированного известняка, и несколько меньшая (2990 кг/см<sup>2</sup>) при вводе обоженного доломитизированного известняка. Самая низкая прочность (2510 кг/см<sup>2</sup>) у брикетов с MgO (чда). При увеличении степени замены CaO на MgO до 100 % прочность брикетов повысилась незначительно, а брикеты, содержащие MgO, (чда) оказались даже менее прочными.

Резкое повышение прочности брикетов основностью I, I при замене 50 % CaO и незначительное при полной замене объясняется тем, что спекать брикеты с заменой 100 % CaO на MgO необходимо при температуре более 1250°C. Проверка этого предположения показала, что при температуре спекания 1350°C прочность этих брикетов оказалась выше, чем при замене 50 % CaO.

Брикеты основностью I,3 упрочняются при замене 50 и 100 % CaO. Наибольшая прочность (4095 кг/см<sup>2</sup>) у брикетов при полной замене CaO обоженным доломитизированным известняком и меньшая (3520 кг/см<sup>2</sup>) с необоженным доломитизированным известняком. Брикеты с MgO (чда) вновь оказались наименее прочными (2935 кг/см<sup>2</sup>).

Увеличение прочности брикетов при вводе в шихту магнезии в виде различных соединений происходит за счет образования минералов, содержащих в своем составе MgO. К ним можно отнести кальциево-магниево-ферриты и магнезиоферрит. Немалое значение имеет также тот факт, что наличие MgO приводит к образованию более плотной структуры материала из-за стабилизации кристаллической решетки магнетита при его окислении. При этом следует заметить, что образование указанных минералов и их конечные свойства необходимо увязывать с



химическим составом спекаемых компонентов и условиями обжига.

#### б) Исследование предварительно восстановленных брикетов.

В связи с тем, что наибольшая потеря прочности окатышей наблюдается после восстановления на 10-20 %, было проведено испытание образцов, восстановленных на 20 %, в токе  $H_2$  (1,5 л-мин) и температуре  $800^\circ C$ . Общие закономерности изменения прочности брикетов после их восстановления на 20 % остались такими же, как и у невосстановленных.

Установлено, что брикеты, содержащие магнезию (независимо от того, в каком виде она вносилась), сохраняют прочность после восстановления намного лучше, чем брикеты, не содержащие магнезии.

Значительное сохранение прочности брикетов при их восстановлении объясняется образованием магниевых и кальциево-магниевых ферритов, кристаллическая решетка которых в процессе восстановления  $Fe_2O_3$  до  $Fe_3O_4$  претерпевает очень незначительные изменения, сохраняя при этом прочность.

#### 3. Изменение температуры плавления брикетированных шихт основностью 2,0 при вводе в шихту магнезии.

Расплавление брикетов без магнезии начиналось при  $1240-1250^\circ C$ . При замене 50 %  $CaO$  магнезией в виде чда, необожженного и обожженного доломитизированного известняка температура плавления повышалась соответственно до  $1270$ ,  $1290$  и  $1320^\circ C$ . При полной замене извести магнезией - до  $1300$ ,  $1350$  и  $1380^\circ C$ .

#### 4. Изменение фазового состава исследуемого окускованного материала при вводе в шихту магнезии.

Все брикеты основностью 1,1 и 1,3 были подвергнуты рентгеноструктурному анализу. Установлено, что с увеличением содержания  $MgO$  в брикетах возрастает количество магнетита. Параметр решетки магнетита в этих образцах колеблется в пределах  $8,384-8,390 \text{ \AA}$ , т. е.

он несколько меньше табличного значения ( $8,396 \text{ \AA}$ ). Это вызвано замещением  $Fe^{2+}$  на  $Mg^{2+}$  в решетке магнетита с частичным образованием  $MgO \cdot Fe_2O_3$ . При замене 100 %  $CaO$  содержание магнетита возросло до 20-30 % и более.

Обнаружено, что в брикетах основностью 2,0 при замене 50 %  $CaO$  на  $MgO$  содержание магнетита в конечном продукте, при увеличении температуры спекания с  $1220^\circ C$  до  $1320^\circ C$  увеличилось с ~10 % до ~80 %.

В связи с трудностями определения содержания  $MgO \cdot Fe_2O_3$  рентгеноструктурным анализом при наличии  $FeO \cdot Fe_2O_3$  (совпадение линий на рентгенограмме, кубическая решетка с близкими параметрами, одинаковая кристаллографическая ориентация), наличие  $MgO$  в зернах минерала воспринимаемого нами в окуляре микроскопа как магнетит, определяли на рентгеновском микроанализаторе по содержанию в нем магния.

Показано, что при полной замене  $CaO$  на  $MgO$  (чда) магний находится в кристаллах магнетита в количестве 2-3 % при содержании в брикете 2,63 %  $MgO$ . В кристаллах гематита он совсем отсутствует, а в цементирующей составляющей его содержание не превышает 1 %. Аналогичная картина наблюдается при вводе  $MgO$  в виде обожженного доломитизированного известняка.

При зондировании образцов агломерата основностью 1,3 и 2,0 установлено, что в зернах магнетита всегда присутствует  $Mg^{2+}$ . В агломерате основностью 1,3 содержание  $Mg^{2+}$  было ~2,0 %, а при основности 2,0 - ~3,5 %.

Петрографический анализ образцов показал, что брикеты с  $MgO$  имеют несколько большее количество силикатов кальция ( $CaO \cdot SiO_2$ ) и  $Fe$  содержат ферриты кальция. Лишь в брикетах с  $MgO$  (чда) в незначительном количестве встречается феррит кальция.

Результаты измерений размера зерен магнетита и гематита подтвердили предположение, что  $MgO$  способствует кристаллизации расплава, являясь добавкой, улучшающей процессы кристаллизации. Зерна

магнетита в брикетах, не содержащих  $MgO$ , имеют размер  $18,9 \cdot 10^{-3}$  мм, а зерна магнетита в брикетах, содержащих  $MgO$  в виде  $MgO$  (чда), обожженного и необожженного доломитизированного известняка, имеют размер  $6,2 \cdot 10^{-3}$  мм,  $8,34 \cdot 10^{-3}$  и  $9,6 \cdot 10^{-3}$  мм соответственно. Зерна гематита в брикетах с обожженным и необожженным доломитизированным известняком и  $MgO$  (чда) составили  $21,6 \cdot 10^{-3}$  и  $23,8 \cdot 10^{-3}$  мм, а контрольные  $35,3 \cdot 10^{-3}$ .

На основании результатов рентгеноструктурного и петрографического анализов брикетов основностью 1,3 предварительно был сделан вывод, что  $MgO$ , введенная в шихту, в некоторой степени препятствует окислению магнетита до гематита.

В связи с этим изучено влияние  $MgO$  на окисление магнетита до гематита. Оказалось, что все брикеты окисляются в одинаковой мере, независимо от того, содержат ли они  $MgO$  в виде обожженного и необожженного доломитизированного известняка и  $MgO$  (чда) или же не содержат  $MgO$ .

Окисленные брикеты ( $FeO = 0,15 + 0,55 \%$ ), содержащие  $MgO$ , обладают сильными магнитными свойствами, а без  $MgO$  — немагнитны. Исходя из вышеизложенного пришли к выводу, что наиболее вероятной фазой в данном случае может быть кальциево-магнийский феррит состава  $(Ca, Mg)O \cdot Fe_2O_3$  или же соединение  $(Ca, Mg, Fe)O \cdot Fe_2O_3$ , в котором содержание  $Fe^{2+}$  очень и очень незначительно. При образовании этих соединений за счет реакций замещения  $Fe^{2+}$  магнетита на  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  кристаллическая решетка магнетита претерпевает весьма незначительные изменения.

#### Глава V.

### РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОСНОВНЫХ ОКАТЫШЕЙ ДЛЯ КОНВЕРТЕРНОГО ПРОИЗВОДСТВА.

#### I. Состояние производства окискованных материалов для сталеплавильного производства и требования к их качеству.

Показано, что использование высокоосновного агломерата в ста-

лупавильных агрегатах приводит к повышению технико-экономических показателей их работы. Однако, агломерат обладает рядом недостатков одним из которых является его низкая прочность, способствующая образованию большого количества пыли.

Окатыши основностью  $CaO/SiO_2 > 3,0$  имеют узкий интервал и низкую температуру обжига, что исключает возможность их получения при использовании обычного известняка.

В связи с этим предложено производить окатыши высокой основности по новой технологии с использованием магнийсодержащих добавок, повышающих температуру обжига. Такой добавкой, оказывающей благоприятное влияние на показатели конвертерной плавки, может быть окись магния в виде доломитизированного известняка.

При этом учитывалось одно из требований сталеплавильного производства к окатышам, заключающееся в том, что сумма  $CaO + MgO$  в них должна быть не менее 20 %.

#### 2. Разработка технологии получения высокоосновных окатышей в лабораторных условиях.

Изучено влияние обычного и доломитизированного известняков на параметры процесса обжига и качество высокоосновных окатышей. Исследовали два типа окатышей: основностью ( $CaO/SiO_2$ ) 1,0; 1,5; 2,0; 2,5, при содержании  $CaO$  в них 7,6; 10; 13; 15 % соответственно и окатыши основностью  $(\frac{CaO + MgO}{SiO_2})$  1,5; 2,5; 3,0; 4,0 и 5,0.

Химический состав используемых материалов, (%):

	Fe <sub>общ.</sub>	FeO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
концентрат СевЮКа	64,89	27,28	0,15	0,24	8,60
известняк-ракушечник	-	-	54,1	-	1,20
доломитизированный известняк	-	-	35,7	16,2	1,70

Сырые окатыши диаметром 15-16 мм получали на тарельчатом грануляторе, а затем обжигали в шахтной электропечи. Прочность готовых окатышей определяли на разрывной машине УММ-5.

Установлено, что окатыши (основностью 1,5; 2,0; 2,5), обжаренные обычным известняком, имеют низкие температуры расплавления

(1220°C) и очень узкий температурный интервал обжига - меньше 20°C. Эти характеристики исключают (технологически) получение окатышей такой основности на ленточной машине. Указанная температура обжига обусловлена образованием пемантирующей с низкой температурой плавления. Температура плавления  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  составляет 1216°C, а эвтектическая смесь  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеет еще более низкую температуру плавления - 1185°C.

Ввод в шихту доломитизированного известняка позволил повысить температуру обжига окатышей (основность 2,0+5,0) до 1280°C и расширить температурный интервал обжига до 60°C. Это стало возможным из-за образования в них тугоплавких соединений типа кальциево-магниевого и магниевых ферритов. Наряду с этим, MgO образует сравнительно тугоплавкие соединения типа  $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и кальциево-магниевого оливинного разного состава. Отмечено, что железорудные минералы в окатышах с доломитизированным известняком основность 2,5; 3 и 4 представлены магнетитом и гематитом при практическом отсутствии ферритов кальция. Эти окатыши имеют однородную структуру и состоят из мелкозернистых изометричных зерен магнетита, равномерно распределенных среди связки.

3. Отработка технологии производства высокоосновных окатышей на опытно-промышленной фабрике окомкования предприятия "Укрчерметруда".

Технология получения окатышей основность 3,0 из магнетитового концентрата СевГОКа и доломитизированного известняка была опробована на опытно-промышленной фабрике окомкования в период с 5 по 16 октября 1970 года.

Химический состав материалов, использованных при промышленных опытах, был следующим (%):

	Fe <sub>общ.</sub>	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO
концентрат (СевГОКа)	64,12	26,52	1,42	6,10	-
доломитизированный известняк	-	-	31,81	0,63	17,66
смесь доломитизированного известняка с бентонитом	-	-	31,64	1,10	16,97

Смесь шихтовых материалов окомковывали на тарельчатом грануляторе диаметром 5 м при 9-10 об/мин и нагрузке 20-25 т/час.

Обжиг окатышей производили на обжиговой машине ленточного типа ОКМ-18.

В результате отработки технологии получения окатышей основность 3,0 были подобраны температурно-газовый режим работы обжиговой машины и высота слоя окатышей, при которых обжиг окатышей производился по всей высоте слоя без спекания окатышей в друзы. Высота слоя обжигаемых окатышей составляла 200 мм, а температурный режим характеризовался следующими показателями: сушка - ~370°C; подогрев - 850-1000°C; обжиг - 1240-1300°C.

Подобранный температурно-газовый режим работы обжиговой машины обеспечивает повышенное количество теплоносителя, что необходимо при спекании высокоосновных окатышей для полного усвоения флюса.

Прочность полностью обожженных окатышей на раздавливание составляла 200 кг/ок, барабанная проба по выходу класса +5 мм составляла 92,5 %.

Химический состав обожженных окатышей был следующим, %:

Fe <sub>общ.</sub>	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO
44,02	3,31	18,87	8,1	8,13

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в дополнение к основному показателю прочности (дробимости и истираемости) агломерата и минералов его составляющих целесообразно использовать микротвердость и микрохрупкость как вспомогательные характеристики окускованного материала.

2. Из исследованных минералов, не содержащих в своем составе магнезию, наиболее прочными оказались оливин состава  $(\text{CaO})_{0,5}(\text{FeO})_{1,5} \text{SiO}_2$  и однокальциевый феррит. Среди магниевых минералов

ралов - кальцево-магнийский феррит состава  $(CaO)_{0,5} \cdot (MgO)_{0,5} \cdot Fe_2O_3$  и магнезиоферрит.

3. Исследование прочности искусственных минералов позволило расположить их в следующий ряд по уменьшению степени сопротивляемости разрушению:  $(CaO)_{0,5} \cdot (MgO)_{0,5} \cdot Fe_2O_3$ ;  $MgO \cdot Fe_2O_3$ ;  $CaO \cdot Fe_2O_3$ ;  $(CaO)_{0,5} \cdot (FeO)_{1,5} \cdot SiO_2$ ;  $2FeO \cdot SiO_2$ ;  $CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$  и  $2CaO \cdot Fe_2O_3$ .

4. Прочность агломерата обусловлена прочностью минералов, входящих в его состав и прочностью связи.

5. Содержание  $FeO$  в офлюсованных агломератах не является показателем его прочности.

6. Ввод магнезии в шихту приводит к повышению прочности окучкованного железорудного материала за счет:

а) образования высокопрочных минералов, содержащих в своем составе  $MgO$ , т.е. магнезиевого и кальцево-магнезиевого феррита, монтичеллитовой связи и др.;

б) лучшей кристаллизации расплава, т.к.  $MgO$  способствует образованию мелкозернистой структуры окучкованного продукта и сокращает количество цементирующей фазы в виде стекла.

7. Ввод в состав железорудной шихты магнезиевсодержащих материалов приводит к повышению температуры плавления. тем большому, чем выше содержание  $MgO$ . Повышение температуры плавления происходит за счет образования тугоплавких соединений типа кальцево-магнезиевых ферритов и исчезновения легкоплавких ферритов кальция.

В связи с этим использование магнезии в шихте должно сопровождаться увеличением расхода топлива на спекание агломерата и повышением температуры обжига окатышей.

8. Железорудные окучкованные материалы, содержащие  $MgO$ , при их

восстановлении сохраняют прочность значительно лучше, чем не содержащие  $MgO$ . Объяснен и описан механизм взаимодействия  $MgO$  с  $Fe_3O_4$  в процессе спекания железорудных материалов и установлена причина сохранения прочности магнезиальных железорудных материалов при их восстановлении. Это объясняется свойствами магнезиевых и кальцево-магнезиевых ферритов, состоящих из основных окислов и гематита; они имеют кристаллическую решетку магнетита, которая в процессе восстановления  $Fe_2O_3$  до  $Fe_3O_4$  не претерпевает изменения, что не вызывает разрушения материалов на этом этапе восстановления.

9. Разработана и опробована новая технология получения высокоосновных окатышей (основность 3,0) для конвертерного производства.

10. Исследование характера влияния  $MgO$  на процесс спекания и качество спека показало, что установленные закономерности могут быть с успехом использованы для разработки новой технологии получения высокопрочных офлюсованных магнезиальных окатышей для доменного производства.

Дальнейшие исследования позволили разработать такую технологию и внедрить ее на КЦОКе. Ожидаемый экономический эффект от применения магнезиальных окатышей КЦОКа в доменных печах составляет около 1 млн. рублей в год.

#### МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ

а) опубликованы:

1. Лившиц Б.А., Васильев Г.С. Изменение микротвердости основных минералов железорудных агломератов. Известия вузов, ЧМ, 1963, № 10, с.30-31.

2. Лившиц Б.А., Васильев Г.С. Исследование механических свойств основных компонентов железорудных агломератов. Известия вузов, ЧМ, 1964, № 6, с.23-25.

3. Лившиц Б.А., Васильев Г.С. Физические свойства высокоофлюсованных агломератов. Известия вузов, ЧМ, 1965, № 12, с.22-28.

4. Васильев Г.С. Влияние отжига и добавок  $MgO$  на прочность и минералогический состав агломерата. Известия вузов, ЧМ, 1968, № 4, с.25-30.

5. Ефименко Г.Г., Ковалев Д.А., Каракаш А.И., Сулименко Е.И., Васильев Г.С. Изучение физико-химических свойств расплавов, образующихся в процессе агломерации и разработка способа упрочнения агломерата. Реферативная информация о законченных научно-исследовательских работах в ВУЗах УССР за 1966-67 г. с.6-7.

6. Ефименко Г.Г., Ковалев Д.А., Каракаш А.И., Сулименко Е.И., Васильев Г.С. Разработка теории технологических принципов и технологии окускования современного металлургического сырья с целью получения окускованного продукта высокой механической прочности и восстановимости для черной и цветной металлургии. Реферативная информация о законченных научно-исследовательских работах в ВУЗах УССР, вып. III, 1970, с.4-5.

7. Ефименко Г.Г., Ковалев Д.А., Васильев Г.С. Роль поверхностных свойств жидких фаз в процессе агломерации. Известия АН СССР, Металлы, 1970, № 3, с.8-13.

8. Васильев Г.С., Ефименко Г.Г., Ковалев Д.А. и др. Влияние магнезии на процесс спекания брикетов из железорудной агломерационной шихты в окислительной атмосфере. Известия вузов, ЧМ, 1971, № 6, с.23-30.

б) д о л о ж е н ы:

1. На республиканской конференции молодых исследователей - металлургов. Донецк, декабрь 1966 г.
2. На заседании республиканской межзаводской школы "Увеличение производительности агломашии и улучшение качества магнезиального агломерата с повышением расхода концентрата". Запорожье, июль 1969.