

**Н.М.Можаренко, В.А. Носков, А.С. Нестеров, А.А.Параносенков,
В.С.Якушев, В.И. Негода**

ВЛИЯНИЕ КРАСНЫХ ШЛАМОВ НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АГЛОМЕРАТА

Обоснована возможность утилизации красных шламов в процессе агломерации. Установлен рациональный уровень расхода красных шламов при производстве агломерата и изучено влияние шламов на его металлургические свойства.

Постановка задачи.

Технологическая целесообразность использования красных шламов в металлургии обуславливается достаточно высоким содержанием железа, уровнем отношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2 \approx 1$ и достаточно высоким содержанием Al_2O_3 (до 20%) как добавки, корректирующей свойства шлака [1]. Целесообразность же утилизации красного шлама посредством агломерации связана с его способностью предотвращать полиморфизм *B* двухкальциевого силиката, разупрочняющий агломерат при охлаждении. Вторым полезным свойством красного шлама является способность улучшать комкуемость шихты из железорудных концентратов. Было установлено, что ввод в аглошихту 2–3 % красного шлама способствует повышению прочности гранул в слое аглошихты в зонах переувлажнения и сушки. Это создает предпосылки для увеличения укладываемого на аглоленту слоя шихты. Увеличение высоты слоя на 100 мм дает экономию 4–5 кг твердого топлива на тонне агломерата [2, 3].

Современное состояние вопроса.

Несмотря на столь существенные положительные стороны агломерата, полученного по технологии с добавлением в шихту красного шлама, и прогнозируемых преимуществ от проплавки его в доменных печах, а также устойчивого дефицита железорудного сырья эта технология до настоящего времени не получила заметного развития. Причин тому несколько:

– во-первых, неустойчивость дозировки столь малого как по объему, так и по весу материала. Это приводило к неравномерному вводу в шихту красного шлама, который из-за высокой дисперсности и, естественно, высокой комкуемости не перемешивался равномерно в барабанах-смесителях и в конечном итоге в составе шихты поступал на аглоленту в виде локальных скоплений. При этом с одной стороны образовавшиеся комки не спекались и, подвергшись сушке, частью рассыпались и выносились в виде тонкодисперсной пыли, а с другой стороны та часть шихты, которая не получила достаточного количества красного шлама, не достигала требуемого качества. Однако до сих пор эффективный узел дозирования или подготовка красного шлама к устойчивому дозированию не

разработаны, а без решения этого вопроса технология утилизации красного шлама агломераций не будет достаточно эффективной;

– во-вторых, немаловажным фактором, сдерживающим использование красного шлама-факринта, является наличие большего количества влаги в нем – до 20%, что особенно негативно отражается на издержках при его транспортировке к потребителям;

– в-третьих, высокое содержание в составе красного шлама щелочных соединений даже при низком расходе красного шлама (2–3% на тонну агломерата) приводит к увеличению их содержания в агломерате. В настоящее время в шихте доменных печей Украины щелочная нагрузка в большинстве случаев превышает допустимые нормы, что приводит к дополнительному расходу кокса, и, в конечном итоге, обуславливает сдерживание использования красного шлама в черной металлургии.

При уровне расхода красных шламов 1,5–2% в аглошихту «щелочная нагрузка» увеличивается на 1,0–1,4 кг/т чугуна. Сдмпфировать такое резкое увеличение прихода щелочей можно только за счет повышения качества кокса, агломерата (что должно обеспечиваться при введении в аглошихту красного шлама) и улучшения свойств конечных шлаков за счет возможности достичь рационального соотношения Al_2O_3/MgO и снижения основности.

Изложение основных материалов исследования.

Выше приведенные аналитические исследования преимущества и недостатков влияния красных шламов на качество агломерата предопределили объем и методический подход к серии лабораторных спеканий агломерата с различным его содержанием. При проведении лабораторных экспериментов устанавливалась возможность использования железосодержащих шламов Николаевского глиноземного завода (НГЗ) в качестве добавки в составе шихты при производстве агломерата.

Лабораторные испытания выполнялись в условиях НКГОКа.

При выборе исходного (базового) состава агломерата за основу был взят состав агломерата текущего производств Ново-Криворожского горно-обогатительного комбината первого производства (НКГОК-1), входящего в состав КГГМК «Криворожсталь».

Эксперименты выполнялись на типовой лабораторной установке для спекания агломерата в составе: барабанный гранулятор, аглочаша площадью спекания 0,12 м³ при высоте слоя 250 мм, обеспечивающая постоянное разрежение в вакуум-камере 600 мм водного столба.

При исследовании использованы два вида красного шлама (КШ), отличающиеся по физическому составу:

- исходный шлам в виде комьев крупность до 100 мм и влажностью 25–30%;
- шлам в виде подпрессованных гранул фракции 10 мм и влажностью 5–8%.

При оценке исходного шлама было установлено, что в поставляемом виде использовать его в процессе спекания не представляется возможным.

Для использования его необходимо применить диспергирование или подпрессовку (с образованием гранул крупностью до 10 мм).

Основную серию опытных спеканий выполнили с использованием подпрессованного шлама крупностью 10–0 мм (подобно аглоруде).

Для оценки влияния КШ на качество агломерата было выбрано 8 вариантов:

- базовый состав агломерата, который соответствовал агломерату текущего производства;

- 4 варианта с расходом КШ в аглошихту из расчета 25, 50, 75 и 100 кг на тонну агломерата;

- 2 варианта с расходом красного шлама 25 кг на тонну агломерата (застабелизованное содержание Al_2O_3) при изменении содержания MgO , полученные расчетно-аналитическим путем;

- вариант агломерата полученного из 100% красного шлама (использовался подуплотненный шлам).

Химический анализ сырых материалов выполнен химлабораторией НКГОКа. Обращает на себя внимание тот факт, что для испытаний использован КШ, значительно отличающийся по химсоставу от КШ, выданного НГЗ ранее [4].

Расход КШ в аглошихту, состоящей из железорудного концентрата, аглоруды, известняка и твердого топлива, принимался из условия обеспечения получения агломерата неизменного (базового) содержания железа (53,4%), оксида магния (1,18%) и основности ($CaO/SiO_2 = 1,33$ ед.) за счет снижения расхода аглоруды и увеличения доли железорудного концентрата.

Химический состав и металлургические свойства полученных агломератов приведены в табл.1 и 2.

В результате выполненных исследований установлено, что для соблюдения принятых ограничений (сохранение содержания железа, магния и уровня основности) при добавке 1% красного шлама в шихту (для условий НКГОКа) необходимо увеличить расход концентрата на 0,7%, при снижении расхода аглоруды на 1,4% и известняка на 0,3%. Обращает на себя внимание устойчивое повышение содержания FeO в агломерате, несмотря на постоянный расход твердого топлива в аглошихту. В результате проведенных лабораторных спеканий получено подтверждение правильности рационального уровня расхода красного шлама в агломерат на уровне 2,0–2,5%, полученного в ранее выполненных этапах.

Так, добавка 2% красного шлама в шихту НКГОКа практически не влияла на производительность процесса спекания и качество агломерата. Произошло только, как и ожидалось, увеличение содержания Al_2O_3 .

Установлено, что при увеличении содержания шлама в аглошихте производительность процесса спекания (установки) и прочностные характеристики агломерата (по ГОСТ 3200–95) постепенно снижаются по двум причинам.

Таблица 1 – Состав агломерата при различном содержании красного шлама в шихте

№ п/п	Расход КШ		Состав агломерата, %												
	кг/т агл.	%	Fe ^{ош.}	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO/SiO ₂
1	База		53,4	12,57	9,45	1,17	1,28	11,85	62,15	0,74	0,04	0,30	0,059	0,381	1,33
2	25	2,0	53,4	11,77	8,85	1,02	2,00	13,00	61,85	0,65	0,04	0,33	0,067	0,433	1,33
3	50	3,9	53,2	11,68	8,84	0,96	2,50	13,80	60,67	0,60	0,05	0,36	0,073	0,477	1,32
4	75	5,9	53,3	11,35	8,53	1,01	3,00	14,70	59,81	0,55	0,06	0,38	0,081	0,529	1,33
5	100	7,9	53,4	10,57	8,01	1,08	4,00	13,60	61,17	0,50	0,06	0,35	0,089	0,581	1,32
6	25	2,0	53,4	11,29	8,85	1,50	2,00	12,50	62,40	0,60	0,04	0,32	0,067	0,439	1,28
7	25	2,0	53,4	10,79	8,85	2,00	2,00	12,50	62,40	0,60	0,04	0,32	0,067	0,433	1,28
8	–	100	35,4	10,92	16,54	0,70	19,00	7,80	41,90	0,01	0,15	0,06	0,130	3,600	0,66

Таблица 2 – Металлургические свойства агломерата при различном содержании красного шлама в шихте

№ п/п	Расход КШ		Металлургические свойства агломерата						
	кг/т агл.	%	T _{4,5} , °C	T _{нф} , °C	T _{мф} , °C	M _{пш} , %	M _{ост} , %	FeO _{пш} , %	
1	База		1258	1366	1508	17,80	17,98	14,20	
2	25,0	2,0	1233	1335	1499	15,50	11,85	18,60	
3	50,0	3,9	1215	1311	1494	14,76	8,01	21,20	
4	75,0	5,9	1205	1295	1493	12,48	5,15	23,60	
5	100,0	7,9	1181	1266	1486	12,79	-0,28	26,30	
6	25,0	2,0	1250	1355	1505	18,78	15,21	15,57	
7	25,0	2,0	1270	1375	1512	21,59	18,56	12,81	

Во-первых, из-за ухудшения газопроницаемости слоя шихты при увеличении доли концентрата и, во-вторых, что наиболее вероятно, вследствие плохо спекаемых гранул красного шлама. Наличие не спекшейся части красного шлама обуславливает образование не только локальных центров разупрочнения, но и недостаточное использование возможностей этого материала по повышению холодной прочности во всей массе агломерата.

Устойчивое повышение FeO в агломерате выше принятого по техническим условиям предопределило выполнение расчетно-аналитического эксперимента. Анализ химического состава вариантов опытных агломератов показал, что наиболее близок по своему составу к базовому вариант 2, в котором расход красного шлама составил 2 %. Поэтому расчетным путем были получены варианты 6 и 7 с увеличением MgO до 1,5 % (вариант 6) и 2,0 % (вариант 7), табл.1. При определении содержания FeO в агломерате исходили из того, что 1,0% увеличения MgO в агломерате снижает содержание FeO на 1,0–1,5 % [3].

Определение металлургических высокотемпературных свойств агломерата выполнено с использованием математических регрессионных моделей, разработанных в отделе металлургии чугуна Института черной металлургии НАНУ.

Результаты расчетов высокотемпературных характеристик (табл.2) показывают, что с увеличением доли красных шламов в аглошихте температуры потери газопроницаемости слоя материалов (T_{45}), начала образования и фильтрации жидких фаз ($T_{н.ф.}$), капельного течения расплава ($T_{м.ф.}$), масса первичного высокоокисного расплава ($M_{пш}$), доля тугоплавкой составляющей ($M_{ост}$) уменьшаются, а содержание FeO в первичном шлаке значительно возрастает.

Такая тенденция изменения высокотемпературных характеристик показывает, что, во-первых, с увеличением красного шлама в агломерате область первичного шлакообразования будет перемещаться в верхние горизонты шахты, что в значительной мере негативно скажется на газодинамике доменной плавки и ухудшении аккумуляции тепла шлаком. Во-вторых, образование более высокоокисного первичного шлака в верхних горизонтах обусловит его агрессивное воздействие на футеровку шахты печи, что снизит эксплуатационную надежность агрегата.

При введении красного шлама в состав агломерата наиболее заметное изменение получило содержание Al_2O_3 в агломерате, при этом содержание MgO практически оставалось на одном уровне. Известно, что именно эти два соединения значительно влияют на минералогическую структуру и свойства агломерата. Построение графических зависимостей высокотемпературных свойств и содержания FeO в первичном шлаке от изменения содержания Al_2O_3 показывает (варианты 1–5), что увеличение содержания Al_2O_3 приводит к снижению температуры потери газопроницаемости слоя, начала фильтрации, температуры капельного течения, массы

первичного высокоазотистого расплава и массы остатка на коксовой насадке (рис. 1 и 2).

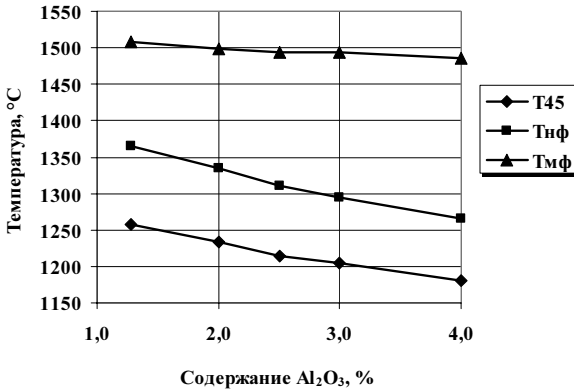


Рис.1 – Изменение температуры: потери газопроницаемости, начала фильтрации и капельного течения от содержания Al₂O₃ при незначительном изменении содержания MgO

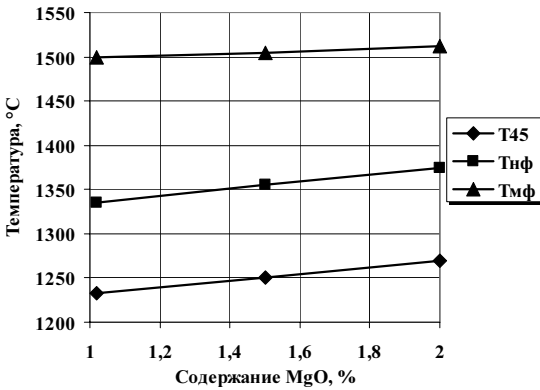


Рис.2 – Изменение, %: массы первичного шлака, массы остатка и количества FeO первичного шлака от содержания Al₂O₃ в агломерате при незначительном изменении содержания MgO

Такое развитие процесса, в общем-то, приводит к недостаточной аккумуляции тепла первичным шлаком и увеличенному развитию в металлоприемнике печи процессов с высоким теплотреблением. В то же время увеличение Al₂O₃ в агломерате способствует образованию первичного шлака с более высоким содержанием FeO. Это повышает развитие агрессивных процессов взаимодействия FeO шлака с оксидной футеровкой шахты и приводит к ускоренному ее износу.

Для уточнения влияния содержания MgO на высокотемпературные свойства агломерата были рассмотрены изменения их свойств, при постоянном содержании Al₂O₃ (варианты 2, 6, 7). Полученные, зависимости (рис. 3. и 4) показывают, что с увеличением содержания MgO в агломерате все его высокотемпературные свойства улучшаются и несколько превышают эти показатели для базового варианта; в тоже время содержание FeO в первичном шлаке устойчиво снижается.

Таким образом, введение дополнительной магнезии в состав агломерата улучшит его металлургические свойства, что особенно необходимо

учитывать при использовании железосодержащих добавок с повышенным содержанием Al_2O_3 .

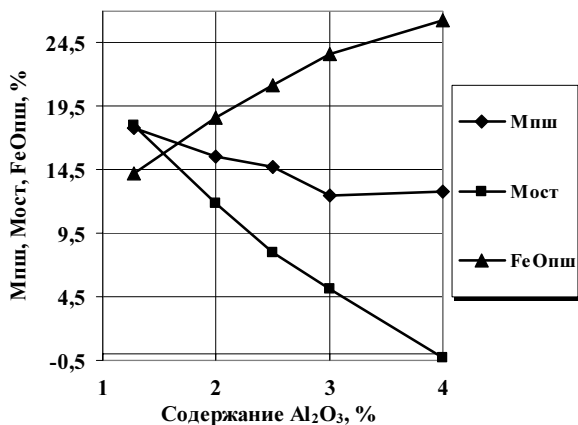


Рис.3 – Изменение температуры: потери газопроницаемости, начала фильтрации и капельного течения от содержания MgO при $Al_2O_3 = const$

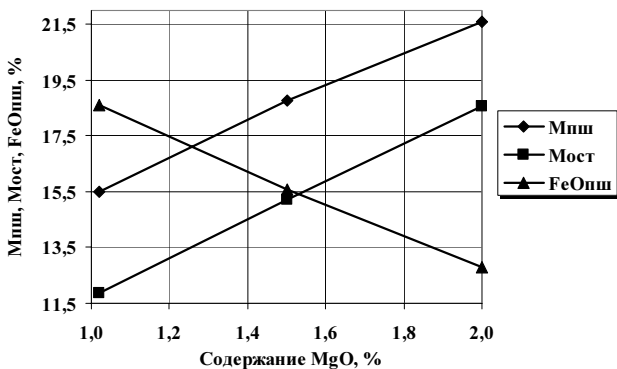


Рис.4 – Изменение, %: массы первичного шлака, массы остатка и количества FeO первичного шлака от содержания MgO в агломерате при $Al_2O_3 = const$

Выводы.

1. Использование красного шлама в агломерационной шихте обуславливается его способностью предотвращать полиморфизм *B* двухкальциевого силиката, разупрочняющий агломерат при охлаждении и улучшать комкуемость аглошихты.

2. Для обеспечения надежного дозирования красного шлама необходимо применить его диспергирование или подпрессовку (с образованием гранул крупностью до 10 мм).

3. Расход красного шлама в шихту 2,0 % (25 кг/т агломерата) практически не повлиял на производительность процесса спекания и качество агломерата.

4. Установлено, что введение дополнительного количества магнезии в состав агломерата позволит обеспечить его высокотемпературные свойства на уровне заданного.

1. *Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама* // Сб. научных докладов. – Николаев. – 1999. – 91 с.
2. *Мовсесов Э.Е., Седова Л.П., Мовсесов К.Э. и др.* / Промышленные испытания красного шлама глиноземного производства в сырьевой смеси для получения цементного клинкера // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 1998. – №2. – С. 135–136.
3. *Брагин Ю.Н., Добровольская Т.И., Борисов В.В., Дегтяренко А.В.* Новая технология получения товарных продуктов из красных шламов // Сб. «Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама». – Николаев. – 1999. – С. 23–30.
4. *Разработка* теоретических и технологических основ подготовки и использования красных шламов в жидкофазных металлургических агрегатах. Отчет НИР, ИЧМ. ТО.016.01., 2003 г.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Д.Н.Тогобицкой