

Міністерство освіти і науки України
Криворізький національний університет
Гірничо-металургійний факультет
Кафедра металургії чорних металів
і ливарного виробництва

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
до випускної атестаційної роботи бакалавра
зі спеціальності 136 – Металургія

на тему: Дослідження брикетування побічних продуктів процесу Midrex з
використанням різних зв'язуючих.

Виконав:
студент групи МТ-22-2

Олександр СМАГІН

Керівник випускної роботи

Сергій САВЕЛЬЄВ

Нормоконтролер

Сергій САВЕЛЬЄВ

В.о. завідувача кафедри

Сергій САВЕЛЬЄВ

Кривий Ріг
2026 р.

КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет: гірничо-металургійний

Кафедра: металургії чорних металів і ливарного виробництва

Освітній рівень: бакалавр

Спеціальність: 136 Металургія

Затверджую

Зав. кафедрою

_____ Сергій САВЕЛЬЄВ

« ___ » _____ 2026 р.

ЗАВДАННЯ

до випускної атестаційної роботи бакалавра

СМАГІНА ОЛЕКСАНДРА ОЛЕКСАНДРОВИЧА

1. Тема роботи: Дослідження брикетування побічних продуктів процесу Midrex з використанням різних зв'язуючих
керівник роботи: д.т.н., професор Савельєв С.Г.
затверджено наказом по КНУ від «__19__»__02____2026 р. № 113с
2. Строк подання роботи студентом «__15__»__05____2026 р.
3. Вихідні дані до роботи: побічні продукти процесу Midrex; склад брикетних сумішей із бентонітом та органічними зв'язувальними; технологічні параметри брикетування та відновлення.
4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): вихідні матеріали та брикетування; визначення механічних властивостей брикетів; визначення металургійних властивостей брикетів; дослідження механічних властивостей брикетів; дослідження відновлюваності брикетів; дослідження впливу зв'язуючого на механічні властивості брикетів
5. Перелік графічного матеріалу: презентація (9 стор. формату А4)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| Номер етапу | Назва етапів виконання випускної кваліфікаційної роботи | Термін виконання етапів |
|-------------|--|-------------------------|
| 1 | Аналіз утворення та шляхів переробки залізовмісних побічних продуктів процесу midrex | січень 2026 р. |
| 2 | Методика досліджень | лютий 2026 р. |
| 3 | Експериментальні дослідження впливу складу шихти та зв'язуючих компонентів на властивості брикетів | березень 2026 р. |
| 4 | Оформлення пояснювальної записки та графічної частини | квітень 2026 р. |

Дата видачі завдання « ____ » _____ 2026 р.

Здобувач вищої освіти _____ Олександр СМАГІН

Керівник випускної кваліфікаційної роботи _____ Сергій САВЕЛЬСВ

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до роботи бакалавра на тему «Дослідження брикетування побічних продуктів процесу Midrex з використанням різних зв'язуючих»: __56__ с., __11__ рис., __3__ табл., 30 літературних джерел.

Об'єктом дослідження є процес брикетування залізовмісних побічних продуктів процесу Midrex.

Предметом дослідження є вплив складу брикетної суміші та типу і вмісту зв'язувальних компонентів на механічні властивості, щільність та відновлюваність брикетів за умов, наближених до процесу Midrex.

У розділі 1 проаналізовано сучасний стан технології прямого відновлення заліза, особливості утворення та характеристики побічних продуктів процесу Midrex, а також наукові підходи до їх агломерації з використанням органічних та неорганічних зв'язувальних компонентів.

У розділі 2 описано склад шихтових сумішей на основі залізовмісних побічних продуктів, параметри брикетування, методики визначення міцності на стиск, стійкості до стирання, міцності на роздроблення, щільності, а також проведення відновлювальних випробувань і досліджень міцності при підвищених температурах.

У розділі 3 встановлено вплив типу й вмісту зв'язувальних (бентоніту, крохмалю, целюлози) та води на механічні властивості брикетів за нормальних умов; визначено оптимальний склад суміші з використанням інтегрального критерію оптимізації. Досліджено поведінку брикетів під час відновлення за умов, наближених до процесу Midrex, встановлено закономірності зміни вмісту кисню та термічної стійкості.

БРИКЕТИ, ЗАЛІЗОВМІСНІ ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ, ПРОЦЕС MIDREX, БЕНТОНІТ, МЕХАНІЧНА МІЦНІСТЬ, ВІДНОВЛЕННЯ, ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ

| | | | | | | | | |
|------------------|-----------------|--------------------|---------------|-------------|-------------------------|---------------|--------------|----------------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.Р | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ документа</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | | | |
| <i>Розробив</i> | <i>Смагін</i> | | | | РЕФЕРАТ | <i>Літера</i> | <i>Аркцш</i> | <i>Аркцшів</i> |
| <i>Перевірив</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | 1 | 1 |
| <i>Н. контр.</i> | <i>Савельєв</i> | | | | МТ-22-2 | | | |
| <i>Затверди</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | |

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ВСТУП..... | 7 |
| 1 АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ ТА ШЛЯХІВ ПЕРЕРОБКИ ЗАЛІЗОВМІСНИХ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПРОЦЕСУ MIDREX..... | 9 |
| 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ..... | 21 |
| 2.1 Вихідні матеріали та брикетування..... | 21 |
| 2.2 Визначення механічних властивостей брикетів..... | 26 |
| 2.3 Визначення металургійних властивостей брикетів..... | 27 |
| 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ШИХТИ ТА ЗВ'ЯЗУЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БРИКЕТІВ..... | 33 |
| 3.1 Дослідження механічних властивостей брикетів..... | 33 |
| 3.2 Дослідження відновлюваності брикетів..... | 41 |
| 3.3 Дослідження стійкості до стирання відновлених брикетів..... | 44 |
| 3.4 Дослідження впливу зв'язуючого на механічні властивості брикетів за підвищених температур..... | 47 |
| ВИСНОВКИ..... | 51 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 54 |

| | | | | | | | | | | |
|------------------|-----------------|--------------------|---------------|-------------|-------------------------|--|--|---------------|--------------|----------------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.3 | | | | | |
| | | | | | ЗМІСТ | | | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ документа</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | | | <i>Літера</i> | <i>Аркцш</i> | <i>Аркцшів</i> |
| <i>Розробив</i> | <i>Смагін</i> | | | | | | | | 1 | 1 |
| <i>Перевірив</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | MT-22-2 | | |
| <i>Н. контр.</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | | | |
| <i>Затверди</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | | | |

ВСТУП

Сучасний розвиток чорної металургії характеризується посиленням вимог до ресурсоефективності виробництва, зниження викидів парникових газів та раціонального використання вторинних матеріальних ресурсів. Особливої актуальності ці питання набувають у технологіях прямого відновлення заліза (DRI), зокрема в процесі Midrex, який є одним із найбільш поширених у світі способів отримання металізованої сировини для електросталеплавильного виробництва. Поряд із високою продуктивністю та відносно низькими викидами CO₂ порівняно з доменним процесом, технологія Midrex супроводжується утворенням значної кількості дрібнодисперсних залізовмісних побічних продуктів — оксидного пилу, шламів, дрібняків НВІ, пилу класифікаторів та інших побічних продуктів.

Ці матеріали характеризуються високим вмістом загального та, частково, металевого заліза, однак через невідповідність гранулометричного складу вимогам шахтної печі не можуть безпосередньо повертатися в процес. Накопичення таких побічних продуктів призводить до втрат цінної залізовмісної сировини та створює екологічні й логістичні проблеми. Одним із найбільш перспективних шляхів їх повторного використання є брикетування з подальшим поверненням у процес прямого відновлення як вторинної шихти.

Однак повторне використання брикетів у шахтній печі Midrex висуває підвищені вимоги до їх властивостей. Брикети повинні мати достатню механічну міцність, щоб витримувати транспортування та навантаження в колоні шахти, а також забезпечувати належну відновлюваність і термічну стабільність в умовах високих температур і відновлювальної атмосфери. Недостатня механічна стійкість може призвести до руйнування брикетів, утворення надмірної кількості дрібної фракції, погіршення газопроникності шару та зниження ефективності відновлення.

| | | | | | | | | |
|------------------|-----------------|--------------------|---------------|-------------|--------------------------|---------------|--------------|----------------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.ВС | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ документа</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | | | | |
| <i>Розробив</i> | <i>Смагін</i> | | | | ВСТУП | <i>Літера</i> | <i>Аркцш</i> | <i>Аркцшів</i> |
| <i>Перевірив</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | 1 | 2 |
| <i>Н. контр.</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | МТ-22-2 | | |
| <i>Затверди</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | |

З іншого боку, особливості мінералогічного складу та наявність попередньо відновленого заліза впливають на кінетику видалення кисню та поведінку матеріалу під час нагрівання.

Важливу роль у формуванні властивостей брикетів відіграє тип і вміст зв'язуючого. Органічні зв'язуючі матеріали забезпечують достатню початкову міцність при кімнатній температурі, проте можуть термічно розкладатися в умовах процесу, що впливає на структуру та механізм спікання частинок. Неорганічні зв'язуючі, зокрема бентоніт, здатні сприяти формуванню міцних контактів між частинками за рахунок розвитку спікальних процесів. Водночас надлишковий вміст зв'язуючого або води може негативно впливати на щільність, пористість та відновлюваність брикетів. Тому встановлення оптимального складу брикетної суміші є ключовим завданням для забезпечення їх стабільної роботи в умовах Midrex.

Метою даної бакалаврської роботи є дослідження впливу складу брикетної суміші на механічні та відновлювальні властивості брикетів із побічних продуктів процесу Midrex з метою їх повторного використання як шихтового матеріалу в процесі прямого відновлення.

1 АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ ТА ШЛЯХІВ ПЕРЕРОБКИ ЗАЛІЗОВМІСНИХ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПРОЦЕСУ MIDREX

Процес Midrex на сьогодні вважається одним із найбільш технологічно досконалих і промислово впроваджених методів прямого відновлення залізної руди з отриманням металевого заліза. Продукт, що формується в результаті цього процесу, має назву прямо відновлене залізо (Direct Reduced Iron, DRI). У шахтній печі Midrex шар залізородних окатишів, що перебуває у русі, піддається обробці відновлювальним газом, який подається у протиточному режимі. Температура процесу відновлення може досягати 1173 К, що забезпечує ефективне протікання відновних реакцій та формування пористої металеві структури прямо відновленого заліза.

Зростання обсягів виробництва сталі електросталеплавильним способом з використанням прямо відновленого та гарячебрикетованого заліза зумовлює підвищену увагу до матеріальної ефективності процесів прямого відновлення заліза. У цьому контексті проблема утворення та накопичення залізовмісних побічних продуктів у процесі Midrex набуває особливої актуальності, оскільки навіть відносно невеликі питомі втрати сировини за масштабів сучасних установок трансформуються у значні абсолютні обсяги матеріалу. Рациональне поводження з такими вторинними матеріалами є важливим чинником зниження собівартості продукції, зменшення екологічного навантаження та підвищення загальної конкурентоспроможності процесів прямого відновлення [1,4,7].

На виході з нижньої частини агрегату Midrex отримане пористе прямо відновлене залізо, з огляду на його високу реакційну здатність та схильність до вторинного окислення при контакті з повітрям, піддається подальшому ущільненню. З цією метою прямо відновлене залізо переробляють у гарячебрикетоване залізо шляхом пресування у валковому пресі при підвищеній

| | | | | | | | | |
|------------------|-----------------|--------------------|---------------|-------------|--|---------------|--------------|----------------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.01.АУ | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ документа</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | Аналіз утворення та шляхів переробки залізовмісних побічних продуктів процесу midrex | <i>Літера</i> | <i>Аркцш</i> | <i>Аркцшів</i> |
| <i>Розробив</i> | <i>Смагін</i> | | | | | | 1 | 12 |
| <i>Перевірив</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | МТ-22-2 | | |
| <i>Н. контр.</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | |
| <i>Затверди</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | |

температурі. Така операція дозволяє зменшити питомий розвиток поверхні матеріалу, знизити інтенсивність окисних процесів та забезпечити безпечно зберігання і транспортування продукту. Отримане гарячебрикетоване залізо, як правило, транспортується на металургійні підприємства та використовується як сировина для подальшої переробки в електричних дугових печах (*Electric Arc Furnace, EAF*) [1].

Ескіз технологічної схеми процесу Midrex із використанням валкового преса для гарячого брикетування, без безпосереднього приєднання електричної дугової печі, а також розширений і детальний опис основних стадій процесу наведені в роботі Lohmeier та ін. [2].

Не весь залізовмісний матеріал, що надходить на установку Midrex у вигляді залізної руди, виводиться з процесу у формі гарячого брикетованого заліза. У ході функціонування агрегату вилучення залізовмісних матеріалів відбувається на декількох стадіях технологічного процесу. Зокрема, залізородна сировина з розміром частинок менше 6,3 мм, яка проходить через відповідне сито, видаляється з потоку твердого матеріалу з метою забезпечення належної газопроникності рухомого шару в шахтній печі. Надмірна кількість дрібних фракцій у шарі може призводити до зростання гідравлічного опору та порушення рівномірності розподілу відновлювального газу.

Наявність надмірної кількості дрібнодисперсних частинок у рухомому шарі негативно впливає на газодинамічні характеристики шахтної печі Midrex. Дрібні фракції сприяють ущільненню шару, збільшенню його гідравлічного опору та нерівномірному розподілу відновлювального газу по перерізу агрегату. Це, у свою чергу, може призводити до локальних зон неповного відновлення, зниження тепломасообміну та погіршення стабільності процесу в цілому. Саме тому контроль гранулометричного складу завантажувального матеріалу є критично важливим з точки зору забезпечення сталого режиму роботи установки [1,5].

Крім того, у процесі відновлення внаслідок механічної взаємодії між окатишами — тертя, стискання та локального руйнування – утворюється певна

| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|-----------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.01.АУ | арк. |
| | Арк. | № докум. | підпис | дата | | 2 |

кількість дрібних частинок. Частина цих фракцій захоплюється потоком відновлювального газу та виноситься з реакційної зони. Надалі вони відокремлюються у вигляді шламу на стадіях очищення відпрацьованих газів. Додатково дрібні частинки та пил формуються також під час операцій просіювання гарячого брикетованого заліза, коли від готового продукту відокремлюються фракції, що не відповідають заданим гранулометричним вимогам.

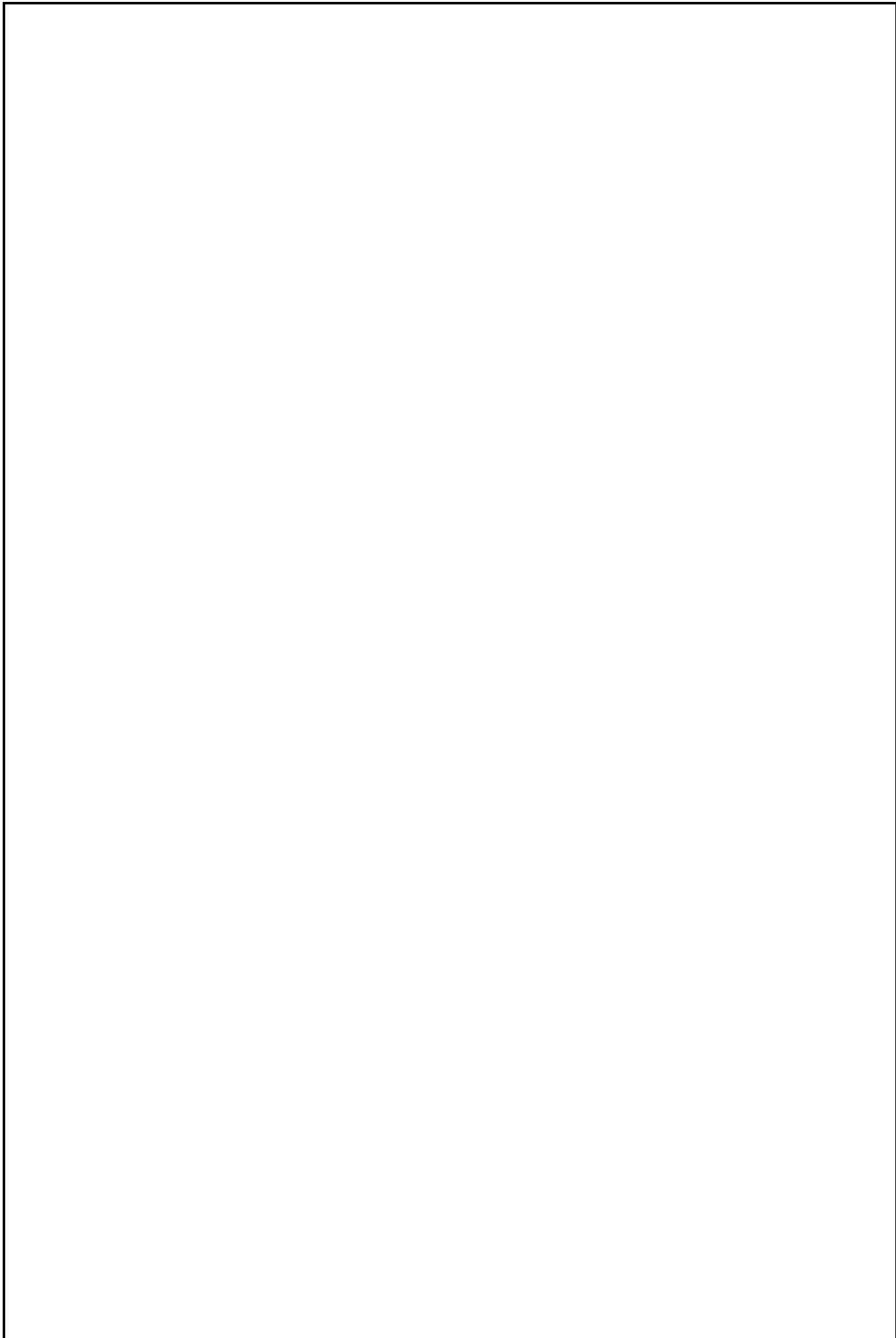
Окрему категорію залізовмісних матеріалів становлять продукти, що утворюються під час пускових та зупинкових режимів роботи установки Midrex. У ці періоди в системі накопичується матеріал, який не пройшов повну стадію відновлення, і який класифікується як так звані дрібні частинки ремету.

У подальшому всі залізовмісні матеріали, які не виводяться з процесу Midrex у вигляді кондиційного, просіяного гарячебрикетованого заліза, у цій роботі об'єднано під узагальненим терміном «побічні продукти». У таблиці 1.1 наведено хімічний склад цих побічних продуктів залежно від зони та стадії процесу Midrex, на якій вони утворюються та накопичуються [2–5].

Залізовмісні побічні продукти процесу Midrex характеризуються не лише різним походженням, але й суттєвою хімічною та фазовою неоднорідністю. Залежно від місця відбору вони можуть містити різні співвідношення металевого заліза, оксидів заліза різного ступеня окиснення, вуглецю, а також домішок шлакоутворювальних компонентів. Така різноманітність складу ускладнює безпосереднє повернення побічних продуктів у процес без попередньої підготовки та вимагає узгодження їх властивостей із вимогами до сировини для відновлення в гарячому рухомому шарі [2–4,6].

Згідно з наявним промисловим та експлуатаційним досвідом, масова частка залізовмісних побічних продуктів у процесі Midrex становить орієнтовно 3–6 % від загальної маси поданої сировини. За своїм складом ці побічні продукти є неоднорідними та включають кілька фракцій, що утворюються на різних стадіях технологічного процесу.

| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|-----------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.01.АУ | арк. |
| | Арк. | № докум. | підпис | дата | | 3 |



| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|-----------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.01.АУ | арк. |
| | Арк. | № докум. | підпис | дата | | 4 |

Зокрема, приблизно 40 % припадає на висушений шлам, 30 % — на дрібняк вихідної сировини, 15 % — на дрібняк гарячебрикетованого заліза, також по 5 % — на дрібняк продукту прямого відновлення, пил класифікації гарячебрикетованого заліза та дрібняк повторної металізації процесу Midrex [2–4,6].

Повернення зазначених залізовмісних побічних продуктів у технологічний цикл Midrex розглядається як один із шляхів підвищення загальної ефективності роботи установки. Оскільки частина побічних продуктів, зокрема брикети, уже містить певну кількість металевого заліза, для його повторної переробки потребується менша кількість відновлювального газу. Відповідно зменшується і обсяг кисню, який необхідно видаляти в процесі відновлення, що створює передумови для збільшення виходу прямо відновленого заліза за незмінної кількості вихідної сировини. Додатковою перевагою такого підходу є скорочення обсягів відходів, які підлягають утилізації, та пов'язаних із цим витрат.

У промисловій практиці розглядається декілька стратегій поводження із залізовмісними побічними продуктами процесу Midrex, зокрема їх утилізація, використання як добавки в доменних або електросталеплавильних процесах, а також повернення у власний технологічний цикл. Порівняльний аналіз показує, що саме повторне використання побічних продуктів у межах процесу прямого відновлення або інтегрованого комплексу Midrex–EAF є найбільш доцільним з точки зору матеріального балансу та енергоефективності, за умови забезпечення необхідних фізико-хімічних властивостей агломерованого продукту [4,6,7].

За даними компанії Midrex, для виробництва 1 т прямо відновленого заліза необхідно в середньому 1,45 т залізорудних окатишів з урахуванням втрат матеріалу та хімічних перетворень, зокрема видалення кисню та процесів цементації [4]. При цьому втрати у вигляді побічних продуктів можуть бути оцінені приблизно на рівні 5 % від маси сировини, що відповідає 0,0725 т. У разі брикетування цього матеріалу та його подальшої переробки можна вважати, що зазначена кількість (0,0725 т) знову залучається до технологічного процесу.

Якщо припустити, що ці брикети характеризуються загальним вмістом заліза $Fe_{(зар)} = 71,1 \%$ мас., і використовуються разом із 1,3775 т оксиду заліза із загальним вмістом заліза $Fe_{(зар)} = 67 \%$ мас. як вихідна сировина, а процес відновлення забезпечує отримання прямо відновленого заліза з $Fe_{(зар)} = 91 \%$ мас., то сумарна кількість виробленого прямо відновленого заліза зростає. Такий розрахунок дозволяє отримати орієнтовну оцінку збільшення виходу продукції на рівні близько 3,5 кг на 1 т прямо відновленого заліза.

Для промислової установки з річною продуктивністю близько 3 млн т прямо відновленого заліза це еквівалентно додатковому виробництву приблизно 10 000 т прямо відновленого заліза на рік, одночасно зі зменшенням потреби у свіжих оксидних залізородних окатишах.

Іншим потенційним шляхом підвищення продуктивності при аналізі інтегрованого технологічного комплексу, що включає процес Midrex у поєднанні з електричною дуговою піччю (EAF), є поділ побічних продуктів на фракції з високим та низьким ступенем металізації. За такого підходу фракція з високим ступенем металізації може безпосередньо використовуватися як металовмісна сировина в EAF, минаючи повторне введення до процесу прямого відновлення. Перевагою цього рішення є також зменшення обсягу суміші побічних продуктів, що підлягає брикетуванню, а відповідно — скорочення витрат зв'язуючих матеріалів, необхідних для формування агломерованого продукту.

Разом із тим пряме використання побічних продуктів у електродуговій печі без попередньої підготовки обмежується їх нестабільним хімічним складом, високою дисперсністю та потенційною схильністю до винесення з газами. Крім того, наявність оксидних фаз та неметалевих домішок може негативно впливати на енергоспоживання EAF і якість металу. У зв'язку з цим брикетування розглядається як універсальний підхід, що дозволяє стабілізувати властивості матеріалу незалежно від подальшого напрямку його використання [6,9].

Разом із тим у межах цієї роботи розглядається виключно варіант брикетування всієї суміші залізовмісних побічних продуктів без їх попереднього

| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|-----------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.01.АУ | арк. |
| | Арк. | № докum. | підпис | дата | | 6 |

розділення за ступенем металізації. Перед повторним введенням побічних продуктів у процес Midrex вони повинні пройти відповідну підготовку з метою забезпечення відповідності вимогам, що висуваються до матеріалів, які піддаються відновленню в умовах гарячого рухомого шару.

Для запобігання винесенню дрібних частинок потоком відновлювального газу, а також для забезпечення належної газопроникності шару, побічні продукти підлягають агломерації. Утворені агломерати мають характеризуватися достатньо високою механічною міцністю та термостійкістю, щоб зберігати цілісність і не руйнуватися на дрібні фракції в жорстких умовах експлуатації гарячого рухомого шару. Окрім цього, сполуки заліза, що входять до складу таких агломератів, повинні зберігати здатність до ефективного відновлення до металевого заліза в процесі прямого відновлення [6,7].

Агломеровані матеріали, призначені для повторного введення в процес Midrex, повинні відповідати комплексу взаємопов'язаних вимог. Окрім достатньої холодної та гарячої міцності, вирішальне значення має їх поведінка під час відновлення, зокрема збереження структурної цілісності та розвиток відкритої пористості. Недостатня пористість або, навпаки, інтенсивне руйнування агломератів можуть призводити до порушення газопроникності шару та зниження ефективності відновлення, що робить оптимізацію складу брикетів ключовим завданням [8,15–18].

Агломерати, сформовані виключно з чистих залізовмісних побічних продуктів, не відповідають наведеним вище вимогам щодо механічної міцності, газопроникності та стабільності в умовах гарячого рухомого шару [4,6,8]. Перші відомі дослідження, присвячені брикетуванню побічних матеріалів процесу Midrex, були опубліковані Пітчем ще у 1978 році [9]. На той час у промисловій практиці замість гарячого брикетованого заліза застосовувалося холодне прямо відновлене залізо.

У зазначеній роботі дрібнозернистий холодне прямо відновлене залізо з розміром частинок менше 3 мм піддавали брикетуванню з використанням

комбінованої системи зв'язуючих матеріалів, до складу якої входили порошкоподібна кам'яновугільна смола, твердий гашений вапняк (гідроксид кальцію) та рідкий силікат натрію [9,10]. Отримані в результаті такого підходу брикети продемонстрували задовільні експлуатаційні властивості та були успішно використані безпосередньо як металовмісна добавка в електродугових печах [9].

Водночас у межах цих досліджень брикетуванню піддавався виключно матеріал із високим вмістом металевого заліза. Поряд із цим у процесі виробництва також утворювалися інші дрібнодисперсні залізовмісні фракції, зокрема відсіяні оксидні залізородні гранули, шлам систем очищення технологічного газу та волога окалина. За даними Пітча [9], компанія Midrex здійснювала спроби брикетування й цих матеріалів з метою їх повернення у процес прямого відновлення як вторинної сировини [9,11].

У зазначених випробуваннях як зв'язуючий матеріал застосовували суміш силікату натрію, гашеного вапна та води [12]. Для забезпечення достатньої механічної міцності сформованих брикетів сирі заготовки безпосередньо після пресування піддавали короткочасній термічній обробці: їх нагрівали газовим полум'ям протягом приблизно 1 хвилини на сталевій сітчастій стрічці тунельної печі. Такий режим термообробки сприяв швидкому твердінню зв'язуючого та підвищенню міцності брикетів.

Альтернативним підходом до підвищення міцності брикетів розглядалося їх сушіння при температурі близько 300 °C [13]. Водночас з аналізу доступних літературних джерел не можна однозначно встановити, чи отримав цей метод промислове визнання або широке практичне застосування. Зокрема, додаткові операції постобробки брикетів, такі як термічне сушіння, загалом виглядають технологічно та економічно малопривабливими.

Бруннер [6] також запропонував підхід до брикетування побічних продуктів процесу Midrex. У його дослідженнях суміш відходів, що включала шлам зі скрубєрів технологічного газу, просіяні оксидні дрібні частинки, окалину та дрібнодисперсне прямо відновлене залізо, піддавалася брикетуванню із

застосуванням неназваного неорганічного зв'язуючого матеріалу. Автором продемонстровано обнадійливі результати попередніх експериментальних досліджень, а також представлено концепцію промислової установки, розрахованої на брикетування до 220 000 т побічних продуктів на рік [6].

У межах дослідження, результати якого розглядаються в цій роботі, було обрано підхід брикетування суміші побічних продуктів із використанням зв'язуючих речовин, зокрема одного неорганічного зв'язуючого — у даному випадку бентоніту, а також двох органічних зв'язуючих матеріалів. Результати відповідних експериментальних досліджень на даний момент опубліковані в роботі Lohmeier та ін. [3].

Використання бентоніту як зв'язуючого забезпечило формування агломератів із достатніми механічними властивостями, які зберігалися навіть після відновлення при температурах, характерних для процесу Midrex. Однак при цьому агломерати продемонстрували незадовільні відновлювальні властивості. Через низьку пористість брикетів, що містили бентоніт, проникнення відновлювального газу в центральні зони агломератів було утрудненим, що негативно впливало на повноту та швидкість процесу відновлення.

Результати наведених досліджень свідчать про наявність характерного компромісу між механічною міцністю та відновлюваністю агломератів. Використання неорганічних зв'язуючих забезпечує стабільність форми брикетів, однак часто супроводжується зниженням швидкості та глибини відновлення. Натомість органічні зв'язуючі покращують газопроникність і кінетику відновних реакцій, але погіршують механічну стійкість матеріалу. Подолання цього протиріччя можливе лише шляхом комбінування зв'язуючих і цілеспрямованого підбору їх співвідношень [3,14–18].

Органічні зв'язуючі речовини, зокрема крохмаль і целюлоза, у попередніх дослідженнях забезпечували формування агломератів, які після відновлення за температурних умов, характерних для процесу Midrex, демонстрували недостатні механічні властивості. Водночас вважається, що застосування органічних

зв'язуючих може сприяти покращенню відновлюваності брикетів. За температур, притаманних процесу Midrex, вуглецеві сполуки органічних зв'язуючих речовин, рівномірно розподілені по всьому об'єму брикету, можуть чинити позитивний вплив на перебіг відновних реакцій.

Органічні зв'язуючі матеріали зазнають термічного розкладу під дією підвищених температур. На початковій стадії відбувається видалення фізично адсорбованої води (дегідратація), а при температурі близько 573 К — хімічна дегідратація та подальший термічний розклад, що супроводжується процесами термічної конденсації між гідроксильними групами з утворенням ефірних фрагментів. За подальшого підвищення температури, починаючи приблизно з 773 К, формується залишок у вигляді аморфного вуглецю [14]. Газоподібні продукти розкладу вивільняються з об'єму агломератів, утворюючи поровий простір, який полегшує проникнення відновлювального газу в глибину брикетів і, відповідно, сприяє подальшому відновленню залізовмісних сполук [8,15–21].

Таким чином, аналіз літературних джерел показує, що проблема ефективної переробки побічних продуктів процесу Midrex залишається актуальною та недостатньо вирішеною з точки зору одночасного забезпечення механічної стабільності й високої відновлюваності агломератів. Це зумовлює доцільність подальших експериментальних досліджень, спрямованих на розробку оптимальних складів брикетів на основі суміші побічних продуктів із комбінованими зв'язуючими, а також на оцінку їх поведінки в умовах, наближених до реального процесу Midrex [3,6].

Метою представленого дослідження є отримання брикетів, що поєднують достатню механічну стабільність та задовільну відновлюваність, шляхом використання комбінованих зв'язуючих на основі бентоніту та крохмалю та/або целюлози. Співвідношення «зв'язуюче/залишок», а також склад зв'язуючої системи змінювалися відповідно до статистичного плану експериментів.

Властивості відновлюваності брикетів досліджувалися в умовах, що імітують процес Midrex, тобто за високих температур та в атмосфері відновлювального газу,

і лише для тих композицій зв'язуючого та побічних продуктів, які продемонстрували прийнятні механічні характеристики за кімнатної температури (у холодних умовах). Стійкість відновлених брикетів до стирання аналізували після їх вилучення з відновлювальної печі та охолодження до температури навколишнього середовища.

З метою екстраполяції механічних властивостей, визначених у холодних умовах, на поведінку матеріалу в умовах підвищених температур, у роботі також наведено результати вимірювань напружень при згині для подовжених брикетів із суміші побічних продуктів і зв'язуючих матеріалів, виконаних за умов, що відповідають температурно-газовому режиму процесу Midrex.

Таким чином, на підставі проаналізованих літературних даних і результатів наведених досліджень можна сформулювати такі основні висновки:

1. Процес Midrex характеризується неминучим утворенням залізовмісних побічних продуктів, частка яких становить у середньому 3–6 % від маси поданої сировини. Ці побічні продукти мають різну природу та походження (шлами, оксидні дрібні фракції, дрібні частинки прямо відновленого та гарячебрикетованого заліза) і безпосередньо впливають на матеріальний баланс та загальну ефективність установки.

2. Повернення залізовмісних побічних продуктів у технологічний цикл Midrex є ефективним шляхом підвищення продуктивності та ресурсоефективності процесу, оскільки дозволяє зменшити втрати заліза, скоротити споживання свіжих залізорудних окатишів і знизити обсяги відходів, що підлягають утилізації. За промислових масштабів це може забезпечити помітне зростання річного випуску прямо відновленого заліза.

3. Без попередньої агломерації побічні продукти не відповідають вимогам процесу Midrex, оскільки дрібнодисперсний стан призводить до погіршення газопроникності рухомого шару та винесення частинок потоком відновлювального газу. Агломерати повинні поєднувати достатню механічну міцність із здатністю

витримувати термічні та механічні навантаження в умовах гарячого рухомого шару.

4. Неорганічні зв'язуючі речовини, зокрема бентоніт, забезпечують високу механічну міцність брикетів, у тому числі після відновлення при температурах, характерних для Midrex, однак призводять до зниження відновлюваності через формування щільної, малопористої структури, яка ускладнює проникнення відновлювального газу в об'єм агломератів.

5. Органічні зв'язуючі речовини (крохмаль, целюлоза) сприяють підвищенню відновлюваності брикетів, оскільки в процесі термічного розкладу утворюють газоподібні продукти та залишковий аморфний вуглець, що формує додаткову пористість і полегшує дифузію відновлювального газу. Водночас застосування виключно органічних зв'язуючих не забезпечує необхідного рівня механічної стабільності після відновлення.

Комбіноване використання неорганічних і органічних зв'язуючих є перспективним підходом, оскільки дозволяє поєднати достатні механічні властивості брикетів у холодних і гарячих умовах із задовільною відновлюваністю. Оптимізація складу зв'язуючої системи та співвідношення «зв'язуюче/побічні продукти» є ключовою умовою успішного повернення брикетованих побічних продуктів у процес Midrex.

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Вихідні матеріали та брикетування

На рисунку 2.1 наведено трикомпонентну діаграму складів сумішей, що включають побічні продукти процесу Midrex, бентоніт як неорганічне зв'язуюче та органічне зв'язуюче, які були використані для брикетування. Діаграма відображає співвідношення основних компонентів сумішей, що досліджувалися в межах експериментальної програми.

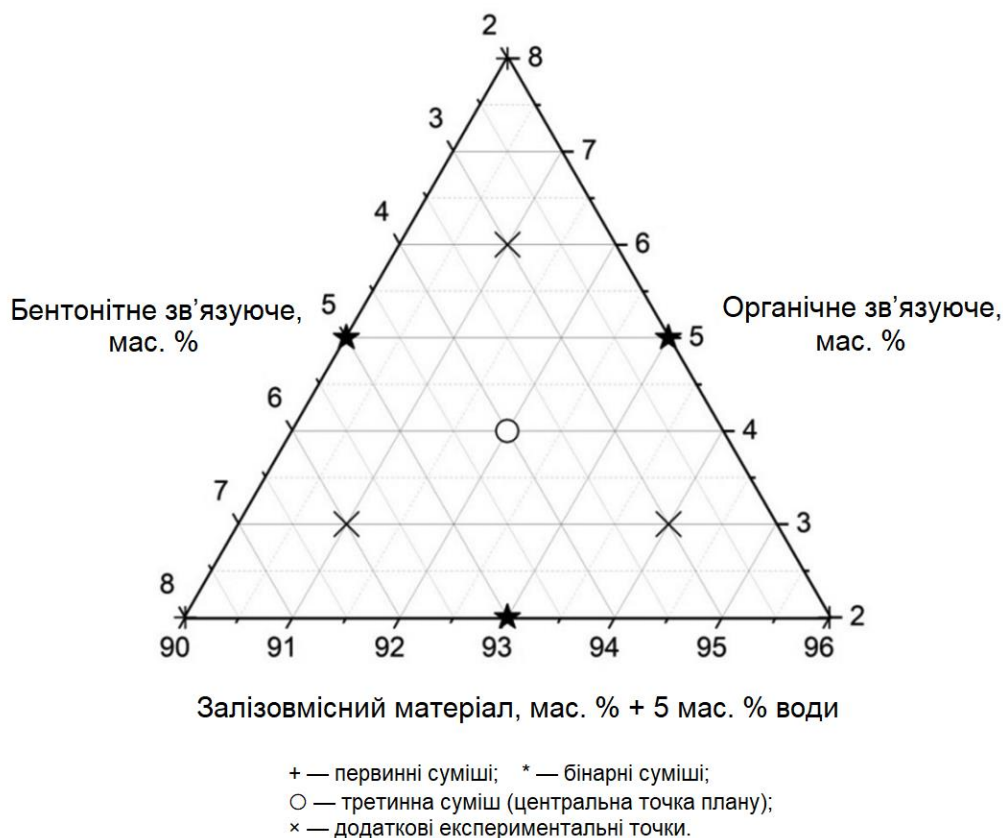


Рисунок 2.1 – Симплекс-центроїдний план експериментів для дослідження складу брикетів із бентонітно-органічними сполучними речовинами

| | | | | | | | | |
|------------------|-----------------|--------------------|---------------|-------------|-----------------------------|---------------|-------------|---------------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.02.МД | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ документа</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | Методика досліджень | <i>Літера</i> | <i>Арқш</i> | <i>Арқшів</i> |
| <i>Розробив</i> | <i>Смагін</i> | | | | | | 1 | 12 |
| <i>Перевірив</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | МТ-22-2 | | |
| <i>Н. контр.</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | |
| <i>Затверди</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | |

Вхідним матеріалом для брикетування слугувала суміш побічних продуктів різного походження, утворених у процесі Midrex, таких як дрібняк вихідної сировини, висушений шлам, дрібняк продукту прямого відновлення, пил класифікації гарячебрикетованого заліза, дрібняк гарячебрикетованого заліза та дрібняк повторної металізації.

Дрібняк вихідної сировини представляє собою дрібнодисперсний матеріал, що утворюється з невідновлених або частково відновлених залізорудних окатишів внаслідок їх механічного руйнування у зоні завантаження шахтної печі Midrex, при транспортуванні та пересипанні, а також частково — внаслідок руйнування окатишів до початку повного відновлення.

Висушений шлам – це тонкодисперсний залізовмісний осад, що утворюється під час мокрої очистки технологічних газів установки Midrex, осаджується з газового потоку та після цього зневоднюється й висушується.

Дрібняк продукту прямого відновлення – це частково відновлений матеріал, що виділяється під час гранулометричного розділення продукту прямого відновлення та який не відповідає гранулометричним вимогам.

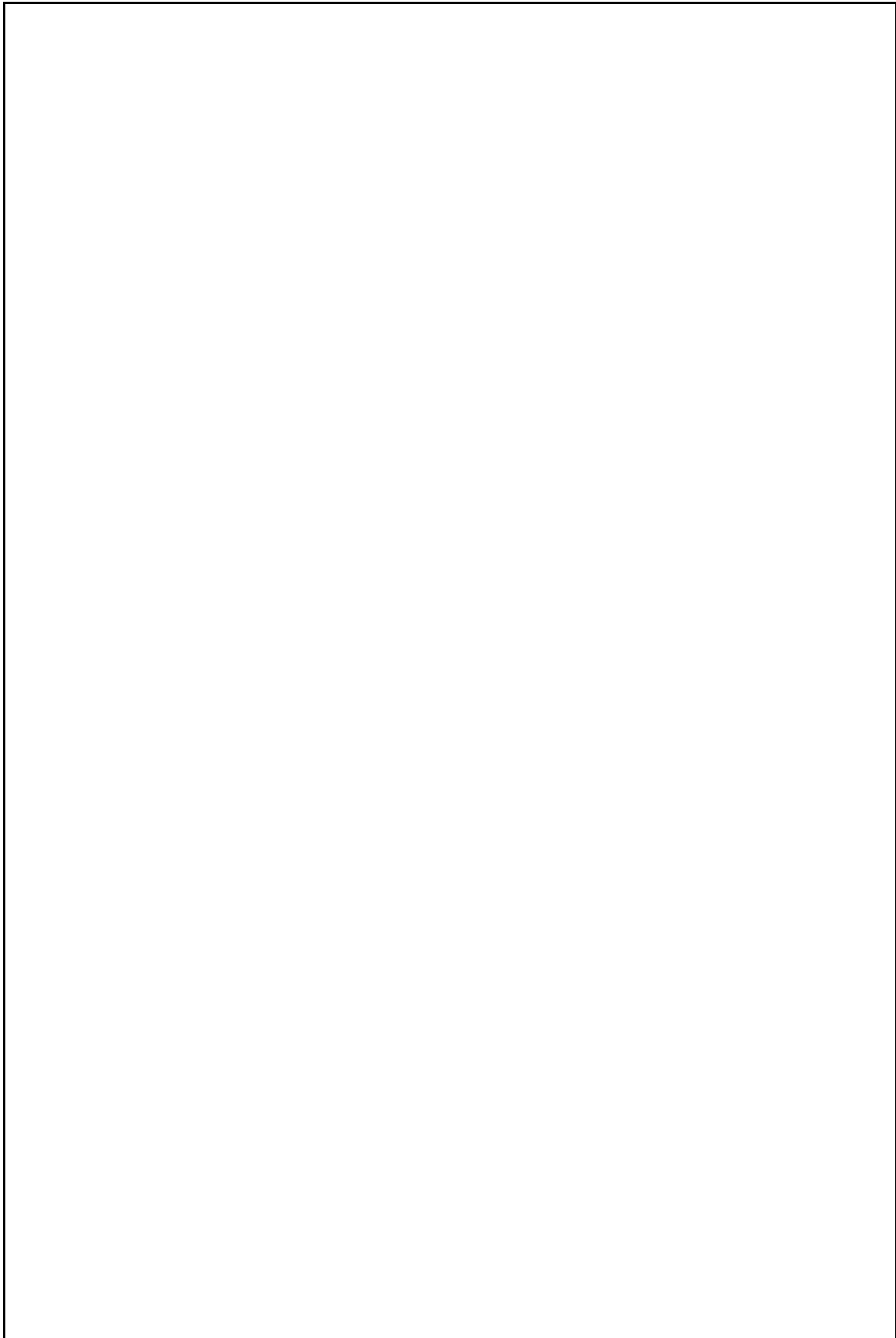
Пил класифікації гарячебрикетованого заліза утворюється при сортуванні та дробленні гарячебрикетованого заліза.

Дрібняк гарячебрикетованого заліза – це високометалізована фракція, що утворюється при механічному руйнуванні або просіюванні гарячебрикетованого заліза після його брикетування та під час транспортування та складування. Це найбільш металізований матеріал серед усіх побічних продуктів процесу Midrex.

Дрібняк повторної металізації представляє собою матеріал з високим ступенем металізації, що утворюється у зоні переробки та повернення DRI/HBI; у системах рециркуляції матеріалу; під час повторного металізування частково відновленого продукту.

Хімічний аналіз побічних продуктів [3] представлений в таблиці 2.1.

| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.МД | арк. |
| | Арк. | № докум. | підпис | дата | | 2 |



| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.МД | арк. |
| | Арк. | № докум. | підпис | дата | | 3 |

Як неорганічне зв'язуюче використовували бентонітову глину, хімічний склад якої наведено в таблиці 2.2. Вибір бентоніту зумовлений його здатністю забезпечувати достатню механічну міцність агломератів у холодному стані.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад використовуваного бентоніту, %

| CO ₂ | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | BaO |
|-----------------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|------|
| 0,35 | 4,7 | 1,89 | 27,18 | 60,33 | 0,54 | 0,51 | 1,11 | 1,18 | 1,67 | 0,54 |

У ролі органічних зв'язуючих матеріалів застосовували два типи сполук: пшеничний крохмаль та целюлозний клей. Використання органічних зв'язуючих було спрямоване на покращення відновлювальних властивостей брикетів за рахунок утворення пористої структури після термічного розкладу органічної фази.

Вода додавалася до суміші залишків і зв'язуючих матеріалів у тих випадках, коли необхідно було довести загальну вологість шихти до рівня 5 % за масою. Вагова частка води врахована при побудові трикомпонентної діаграми та відображена на горизонтальній осі рисунка 2.1.

Для проведення експериментів із відновлення використовували газоподібний водень як відновлювальний газ, а також аргон і азот як інертні гази. Усі гази відповідали вимогам чистоти для лабораторних досліджень.

Залізорудні окатиші застосовувалися як еталонний матеріал під час випробувань на відновлюваність. Середній вміст заліза в окатишах становив 66,1 % за масою, при цьому залізо перебувало у формі Fe₂O₃. Розмір зерен окатишів знаходився в межах 12,5–14 мм, а їх видима щільність становила 3,443 г/см³.

Гомогенізовану суміш побічних продуктів і зв'язуючих речовин попередньо нагрівали до температури 333 К, після чого здійснювали брикетування за допомогою гідравлічного штампового преса, який також підтримувався при температурі 333 К. Для всіх серій брикетів застосовувався однаковий максимальний тиск стиснення $p_{\max}=140$ МПа. Час витримки брикетів різних геометричних форматів, умови пресування залишалися незмінними, що забезпечувало порівнюваність результатів.

Для аналізу механічних властивостей невідновлених брикетів у холодних умовах виготовляли циліндричні брикети діаметром 5 см, висотою 2 см та масою близько 150 г. Використання постійного формату брикетів було необхідним, оскільки значення міцності для брикетів різної геометрії не можуть бути безпосередньо порівняні. Крім того, цільові значення механічних властивостей та методики їх визначення можуть бути перенесені на інші формати брикетів лише в обмеженій мірі [8]. З огляду на те, що всі попередні дослідження брикетування побічних продуктів [3] виконувалися з використанням цього формату, його було збережено для забезпечення порівнюваності результатів і коректної оцінки механічної міцності.

Для дослідження відновлювальних властивостей брикетів, а також для аналізу стійкості до стирання вже відновлених брикетів, виготовляли брикети меншого формату — діаметром 3 см, висотою 1,5 см та масою приблизно 40 г. Зменшений розмір брикетів було обрано з метою покращення умов відновлення, оскільки менший об'єм сприяє кращому проникненню відновлювального газу вглиб агломератів. При цьому застосоване зменшення об'єму брикетів вважається таким, що залишається здійсненим у промислових масштабах.

Для аналізу механічної міцності брикетів на згин у гарячих умовах були виготовлені подовжені нециліндричні брикети розмірами $10 \times 4 \times 1$ см, масою близько 150 г. Використання подовженого формату було необхідним для коректного визначення згинальної міцності брикетів за умов високих температур, що відповідають режимам процесу Midrex.

Після формування всі брикети зберігалися протягом однієї доби в умовах навколишнього середовища перед проведенням подальших досліджень. Така витримка забезпечувала стабілізацію структури брикетів і відтворюваність результатів випробувань.

Незважаючи на використання різних геометричних форматів, результати механічних випробувань брикетів є порівнюваними з точки зору загальних тенденцій, оскільки для всіх зразків було забезпечено однакову видиму щільність.

Водночас формат брикетів істотно впливає на їх металургійні властивості, зокрема на відновлюваність. З цієї причини для оцінки можливості впровадження в промислових умовах було обрано брикети з невеликим об'ємом близько 10 см³, які найбільш адекватно відображають поведінку матеріалу в умовах реального процесу.

2.2 Визначення механічних властивостей брикетів

Міцність брикетів на стиск σ_p визначалася із використанням універсальної випробувальної машини. Для кожної серії було випробувано п'ять брикетів, після чого обчислювалося середнє значення міцності на стиск. Згідно з прийнятими технологічними вимогами, брикети з міцністю на стиск понад 30 МПа вважаються придатними для застосування в процесі Midrex.

Стійкість брикетів до стирання визначали в обертовому барабані. Випробування проводили шляхом обертання п'яти брикетів у барабані протягом 100 обертів. Після завершення випробування вміст барабана піддавали просіюванню, а масу залишку $m_{\text{зал}}(d>30 \text{ мм})$ з розміром частинок $d>30 \text{ мм}$, що залишився на ситі з розміром отворів 30 мм, співвідносили з початковою сумарною масою п'яти брикетів $m_{\text{поч}}$ до обертання. Отримане відношення використовували як показник стійкості до стирання R30(100) відповідно до виразу (2.1).

$$R30(100) = \frac{m_{\text{зал}}(d>30 \text{ мм})}{m_{\text{поч}}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де $m_{\text{зал}}(d>30 \text{ мм})$ – маса залишку з розміром частинок $d>30 \text{ мм}$, г;

$m_{\text{поч}}$ – початкова сумарна маса брикетів, г.

Вважається, що брикети зі значенням R30(100), що перевищує 85 %, є придатними для експлуатації в умовах процесу Midrex.

Міцність брикетів на роздроблення S_{20} визначалася відповідно до стандарту ISO 616:1995. Для проведення випробування п'ять брикетів одночасно скидали з висоти 2 м на сталеву пластину. Отриману після першого скидання суміш твердого

матеріалу повторно скидали з тієї ж висоти на сталеву пластину. Загалом процедура скидання виконувалася чотири рази.

Після завершення чотирьох циклів скидання матеріал просіювали через сито з розміром отворів 20 мм. Маса залишку $m_{\text{зал}}(d>20 \text{ мм})$ з розміром частинок $d>20$ мм, віднесена до початкової сумарної маси п'яти брикетів до випробування $m_{\text{поч}}$, використовувалася як характеристика міцності брикетів на роздроблення S_{20} відповідно до виразу (2).

$$S_{20} = \frac{m_{\text{зал}}(d>20 \text{ мм})}{m_{\text{поч}}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

де $m_{\text{зал}}(d>20 \text{ мм})$ – маса залишку з розміром частинок $d>20$ мм, г;

$m_{\text{поч}}$ – початкова сумарна маса брикетів, г.

Вважається, що брикети зі значенням міцності на роздроблення S_{20} , яке перевищує 85 %, є придатними для застосування в умовах процесу Midrex.

Наявну (видиму) щільність брикетів $\rho_{\text{наяв}}$ визначали шляхом вимірювання їхніх геометричних розмірів за допомогою штангенциркуля з подальшим зважуванням кожного зразка. Об'єм брикетів обчислювали на основі вимірних геометричних параметрів відповідно до їхньої форми. Наявна щільність визначалася як відношення маси брикета до його об'єму та використовувалася як характеристика ступеня ущільнення матеріалу після брикетування.

2.3 Визначення металургійних властивостей брикетів

Установка, яка використовувалася для проведення випробувань на відновлення відповідно до стандарту ISO 4695, наведена на рисунку 2.2.

| | | | | | | |
|------|----------|--------|------|--|--------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.МД | арк. |
| Арк. | № докум. | підпис | дата | | | 7 |

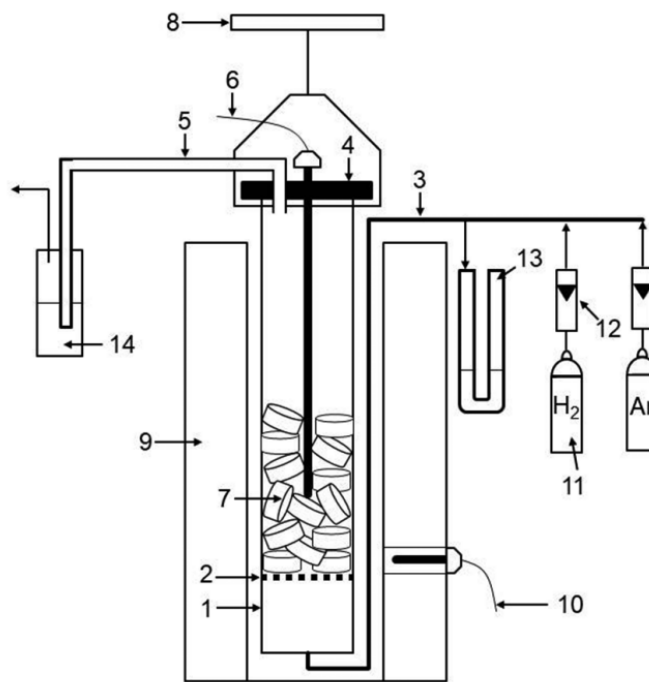


Рисунок 2.2 – Установка для випробувань на відновлення:

1 – трубка для відновлення (реторта); 2 – перфорована пластина; 3 – вхід для газу; 4 – кришка; 5 – вихід для газу; 6 – термопара для вимірювання температури відновлення; 7 – досліджувана порція брикетів; 8 – ваги; 9 – піч з електричним нагріванням; 10 – термопара для регулювання температури печі; 11 – газовий балон; 12 – витратоміри газу; 13 – U-подібний манометр; 14 – промивна пляшка

Реторта (1) з внутрішнім діаметром 110 мм заповнювалася 53 брикетами загальною масою 2100 г до початку процесу відновлення. Висота шару брикетів (7) усередині реторти становила 110 мм. Перед початком нагрівання реторта з брикетами продувалася аргоном зі швидкістю 1,5–2 л/хв через вхід для газу (3). Піч з електричним нагріванням (9), що оточувала реторту, нагрівали до температури 773 К зі швидкістю 12 К/хв.

Слід зазначити, що термопара для регулювання температури печі (10) була розташована в ізоляції печі, а не безпосередньо на нагрівальних шпінделях. Унаслідок такого розташування фактична температура нагрівальних елементів печі була вищою за задану та виміряну температуру печі. Контроль температури

всередині шару брикетів здійснювався за допомогою термопари для вимірювання температури відновлення (6), яка проникала безпосередньо в тестову порцію (7).

Після досягнення температури 773 К у шарі брикетів, за показами термопари (6), температуру печі підвищували до заданого значення 1073 К зі швидкістю 12 К/хв. Коли температура 1073 К була досягнута безпосередньо в шарі брикетів, через вхід для газу (3) починалася подача відновлювального газу — водню — зі швидкістю 12 л/хв. Одночасно подачу аргону припиняли.

Через те, що фактична температура на нагрівальних шпинделях печі перевищувала задану температуру печі 1073 К, температура в реторті (1) і, відповідно, температура відновлення зростала до приблизно 1093 К. Упродовж усього процесу відновлення маса шару брикетів безперервно реєструвалася за допомогою ваг (8), що дозволяло фіксувати кінетику втрати маси в реальному часі.

Експеримент з відновлення тривав 3 години з моменту початку подачі водню. Після завершення заданого часу подачу відновлювального газу припиняли, систему переключали на аргон, а електричне нагрівання печі вимикали. Усі експерименти з відновлення проводилися в повторенні для забезпечення відтворюваності результатів.

Слід підкреслити, що проведення випробувань на відновлення з використанням чистого водню не є стандартною практикою та не повністю відповідає умовам відновлення в шахті Midrex. Типові стандартизовані випробування для оцінки відновлюваності залізвмісних матеріалів базуються на газових сумішах H_2 і CO , іноді з додаванням невеликих кількостей N_2 та CO_2 .

Відомо, що для повного відновлення оксидів заліза при використанні водню потрібен коротший час порівняно з відновленням монооксидом вуглецю. Це пояснюється як термодинамічними чинниками, так і меншими розмірами молекул H_2 порівняно з CO , що полегшує їх дифузію в поровому просторі матеріалу. При цьому вплив складу відновлювального газу на механічну стабільність брикетів вважається незначним [22–24].

З метою коректної інтерпретації результатів експериментів з відновленням у середовищі чистого водню було проведено контрольний експеримент із використанням стандартних залізорудних окатишів. Крім того, слід враховувати, що в реальному процесі Midrex відновлювальний газ містить також CO_2 , присутність якого може призводити до повторного окислення вже відновленого металевого заліза в залишкових брикетах. Цей ефект може перешкоджати досягненню високого ступеня відновлення, однак не враховується під час експериментів із використанням чистого водню. У разі, якщо повторне окислення металізованої фази має місце в умовах процесу Midrex, доцільним є безпосереднє використання високометалізованих залишкових компонентів в електродуговій печі.

Відновлені та охолоджені брикети, отримані після випробувань на відновлення, піддавалися випробуванням на стійкість до стирання з використанням раніше описаного барабана для стирання з метою оцінки їх термічної стабільності. У зв'язку з меншим геометричним розміром брикетів у цих випробуваннях одночасно використовували десять брикетів замість п'яти. Після 50, 100 та 200 обертів барабана визначали масову частку брикетів з розмірами частинок понад 30 мм і понад 5 мм, що використовувалося як кількісна характеристика стійкості до стирання відновлених брикетів.

Печі власної розробки, відомі як «печі Вернера», дозволяли визначати міцність брикетів на згин за умов підвищених температур до максимального значення 1173 К [25]. Конструктивно печі Вернера складаються з камери, що нагрівається за допомогою електричних нагрівальних стрижнів і футерована вогнетривкою корундовою трамбованою масою. Визначення міцності брикетів здійснювалося безпосередньо всередині печі методом триточкового випробування на згин, схема якого наведена на рисунку 2.3.

| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.МД | арк. |
| | Арк. | № докум. | підпис | дата | | 10 |

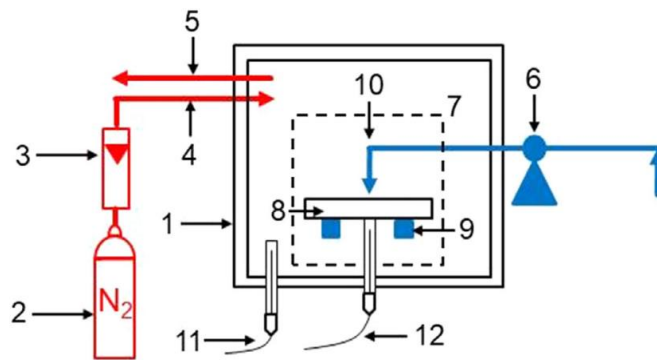


Рисунок 2.3 — Піч Вернера для визначення міцності брикетів на згин при різних температурах:

1 — піч з електричним нагріванням, футерована вогнетривкою корундовою трамбованою масою; 2 — газовий балон; 3 — витратомір газу; 4 — вхід газу; 5 — вихід газу; 6 — важільний пристрій; 7 — триточковий випробувальний пристрій на згин; 8 — брикет; 9 — опорні штифти; 10 — навантажувальний штифт; 11 — термопара для регулювання температури камери печі; 12 — термопара для вимірювання температури брикета

Для проведення випробувань у печі Вернера було встановлено важільний пристрій, який керувався ззовні та передавав випробувальну силу на брикет, розміщений усередині печі. Під час досліджень застосовувався максимально можливий режим нагрівання: у діапазоні температур 373–973 К — зі швидкістю 20 К/хв, у діапазоні 973–1073 К — 15 К/хв, у діапазоні 1073–1173 К — 10 К/хв.

Піч нагрівали до заданої температури випробування в інтервалі від кімнатної температури до 1173 К, після чого брикет навантажували зі зростаючою силою до моменту руйнування. У процесі випробувань піч продували азотом з метою запобігання окисленню зразків. Створення відновлювальної атмосфери було неможливим, оскільки піч не була повністю герметичною через наявність важільного механізму.

Використання азоту не є оптимальним з точки зору імітації реальних умов, однак дозволяє ефективно запобігти окисленню. Таким чином, результати

випробувань можуть відображати лише загальні тенденції та, зокрема, слугувати для пояснення впливу зв'язуючого на міцність брикетів залежно від температури. Об'ємне розширення, що виникає внаслідок відновлення гематиту до пористого магнетиту та призводить до утворення тріщин, у межах цих випробувань не враховувалося, хоча воно також істотно впливає на міцність брикетів [26].

Для брикетів, що використовувалися у випробуваннях на міцність на згин, застосовувалася брикетна суміш залізовмісних матеріалів, склад якої відрізнявся від основних дослідних сумішей. Суміш складалася з 60 мас. % висушеного шламу, 30 мас. % просіяних оксидного дрібняку та 10 мас. % просіяного дрібняку гарячебрикетованого заліза. Вміст води у брикетувальних сумішах становив 5 мас. %, а вміст зв'язуючого — 5 мас. %.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ШИХТИ ТА ЗВ'ЯЗУЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БРИКЕТІВ

3.1 Дослідження механічних властивостей брикетів

На рисунку 3.1 наведено значення міцності на стиск отриманих брикетів із використанням целюлози або крохмалю як органічного зв'язуючого та бентоніту як неорганічної добавки. Ізолінії рівної міцності на стиск побудовані шляхом інтерполяції між експериментальними значеннями, виміряними в точках, позначених на рисунку 1.1, для різних складів шихтової суміші побічних продуктів.

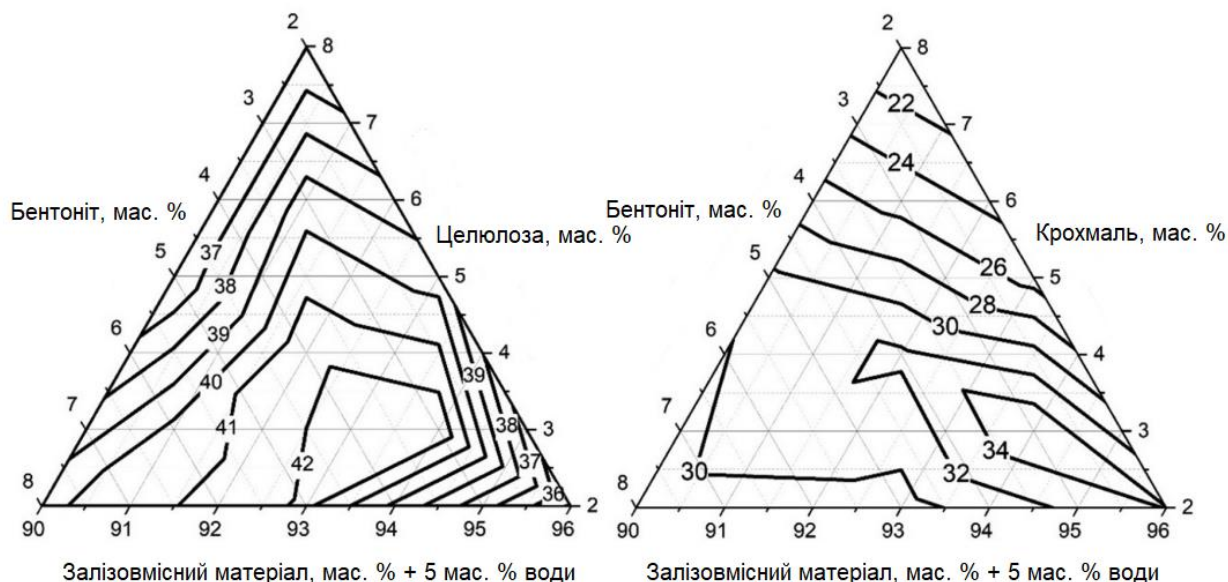


Рисунок 3.1– Міцність на стиск брикетів із бентонітом і целюлозою та бентонітом і крохмалем

У разі застосування целюлози як органічного зв'язуючого мінімально необхідне значення міцності на стиск 30 МПа перевищується для всіх досліджених складів суміші.

| | | | | |
|--|-------------|--------------------|---------------|--------------|
| КНУ.РБ.136.26.113с-12.03.ЕД | | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ документа</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |
| <i>Розробив</i> | Смагін | | | |
| <i>Перевірив</i> | Савельєв | | | |
| <i>Н. контр.</i> | Савельєв | | | |
| <i>Затвердив</i> | Савельєв | | | |
| Експериментальні дослідження впливу складу шихти та зв'язуючих компонентів на властивості брикетів | | | <i>Літера</i> | <i>Аркцш</i> |
| | | | 1 | 18 |
| МТ-22-2 | | | | |

Максимальне значення міцності досягнуто при складі, що містить 5 мас.% бентоніту, 2 мас.% целюлози, 88 мас.% залізовмісних матеріалів та 5 мас.% води. Такий результат свідчить про синергічний ефект поєднання органічного та мінерального зв'язуючих, що забезпечує формування достатньо розвиненої контактної зони між частинками та підвищену структурну цілісність брикету після пресування.

У випадку використання крохмалю як органічного зв'язуючого встановлено, що мінімально необхідне значення міцності на стиск 30 МПа не досягається при масовій частці крохмалю понад 4–5 мас.% залежно від співвідношення інших компонентів суміші. Максимальну міцність на стиск для крохмалевмісних брикетів зафіксовано при складі 2 мас.% бентоніту, 2 мас.% крохмалю, 91 мас.% суміші залізовмісних матеріалів та 5 мас.% води. Отримані результати свідчать про обмежену ефективність підвищених концентрацій крохмалю як зв'язуючого, що може бути пов'язано зі зміною реологічних характеристик шихтової суміші та формуванням менш щільної структури брикету після сушіння.

Згідно з результатами, опублікованими у роботі [3], міцність на стиск крохмалевмісних брикетів потенційно може бути підвищена за умови зменшення вмісту води у шихтовій суміші. Це вказує на істотний вплив вологості на формування контактних зв'язків між частинками побічних продуктів і, відповідно, на кінцеві механічні властивості брикетів.

На рисунку 3.2 наведено показники стійкості до стирання отриманих брикетів при використанні целюлози та крохмалю як органічних зв'язуючих компонентів у складі шихти з побічних продуктів процесу MIDREX. Із рисунка видно, що в межах дослідженого діапазону складу суміші значення стійкості до стирання перевищують 85% для обох типів органічних зв'язуючих незалежно від співвідношення компонентів.

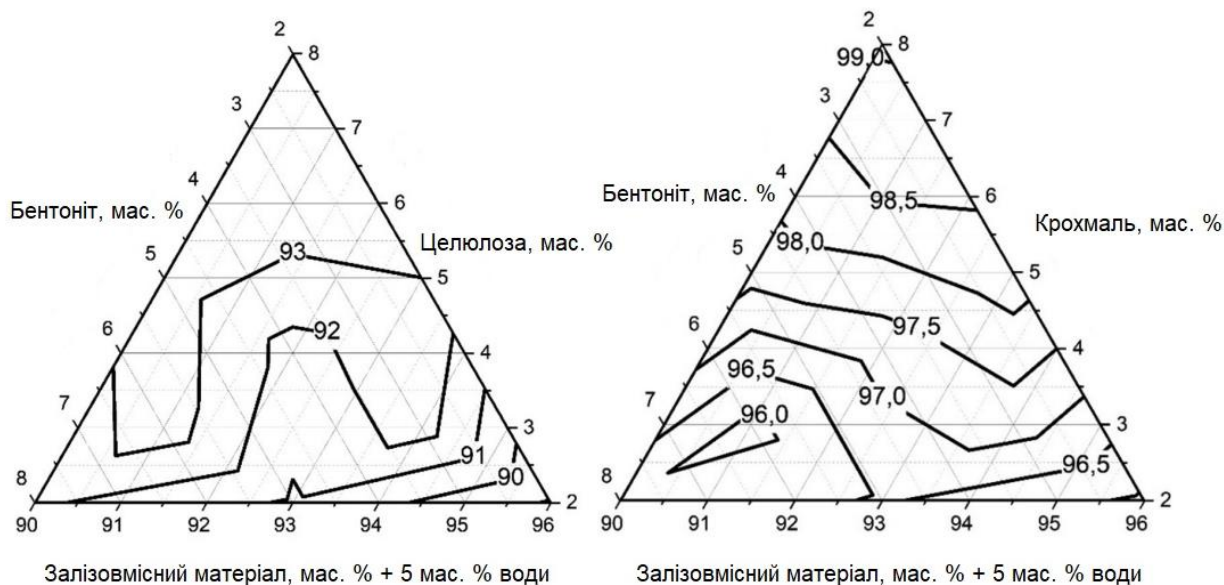


Рисунок 3.2 – Стійкість до стирання брикетів із бентонітом і целюлозою та бентонітом і крохмалем

Ізолінії стійкості до стирання, аналогічно до рисунка 3.1, отримані шляхом інтерполяції експериментальних даних, виміряних для складів сумішей, позначених на рисунку 1.1. Такий підхід дозволяє оцінити вплив варіації вмісту бентоніту, органічного зв'язуючого залізовмісного носія та води на експлуатаційні характеристики брикетів.

При використанні целюлози як органічного зв'язуючого показники стійкості до стирання практично не змінюються зі зміною складу суміші та перебувають у вузькому інтервалі 90–93%. Це свідчить про стабільність структури брикетів і достатню міцність міжчастинкових контактів у всьому дослідженому композиційному полі.

Брикет, що містить крохмаль як органічне зв'язуюче, характеризується вищою стійкістю до стирання — у межах 96–99%. Підвищені значення цього показника можуть бути пов'язані з формуванням більш щільної мікроструктури та кращим розподілом зв'язуючого по поверхні частинок залізовмісного матеріалу. З технологічної точки зору це є суттєвою перевагою, оскільки висока абразивна стійкість мінімізує утворення дрібнодисперсної фракції під час транспортування,

перевантаження та подачі брикетів у реактор прямого відновлення або на стадію гарячого брикетування.

Отримані результати підтверджують, що за критерієм зносостійкості обидва типи органічних зв'язуючих забезпечують відповідність технологічним вимогам, проте застосування крохмалю дозволяє досягти вищого рівня механічної стабільності брикетів у процесі їх подальшої переробки.

На рисунку 3.3 представлено показники ударної міцності брикетів. Встановлено, що для обох органічних зв'язуючих у складі брикетної суміші значення ударної міцності перевищують 85 % незалежно від складу суміші в дослідженому діапазоні концентрацій. Ізо-криві ударної міцності, аналогічно до попередніх випадків, отримані шляхом інтерполяції експериментальних даних для складів, позначених на рисунку 1.1.

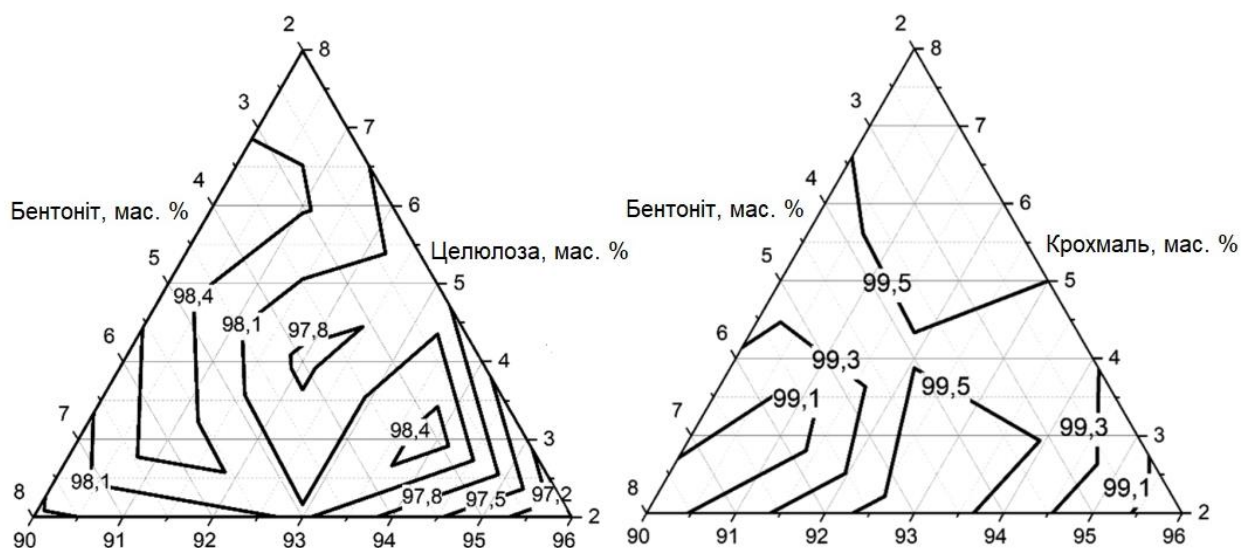


Рисунок 3.3 – Ударна міцність брикетів із бентонітом і целюлозою та бентонітом і крохмалем

Для брикетів із целюлозою показники ударної міцності знаходяться в межах 97–99 %, тоді як для брикетів із крохмалем — перевищують 99 %. Зміна складу

суміші практично не впливає на величину цього показника. Порівняння рисунків 3.1–3.3 свідчить, що брикети з більшою міцністю на стиск характеризуються якісно нижчими значеннями стійкості до стирання та ударної міцності, що узгоджується з результатами попередніх досліджень [3].

На рисунку 3.4 наведено значення уявної щільності брикетів. Брикети, що містять крохмаль і бентоніт, характеризуються дещо вищою уявною щільністю (3,25–3,55 г/см³) порівняно з брикетами на основі целюлози та бентоніту (3,15–3,45 г/см³). Також встановлено, що зі збільшенням вмісту органічного зв'язуючого в суміші для брикетування уявна щільність брикетів зменшується. Це пояснюється тим, що органічні зв'язуючі мають меншу істинну щільність порівняно з брикетною сумішшю та бентонітом.

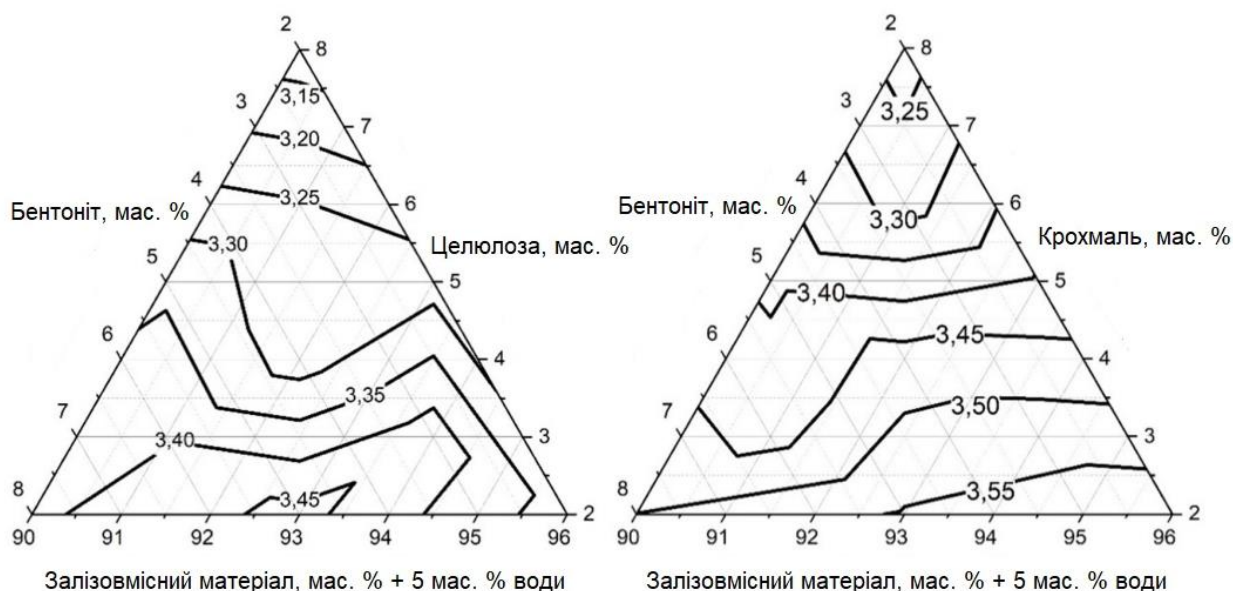
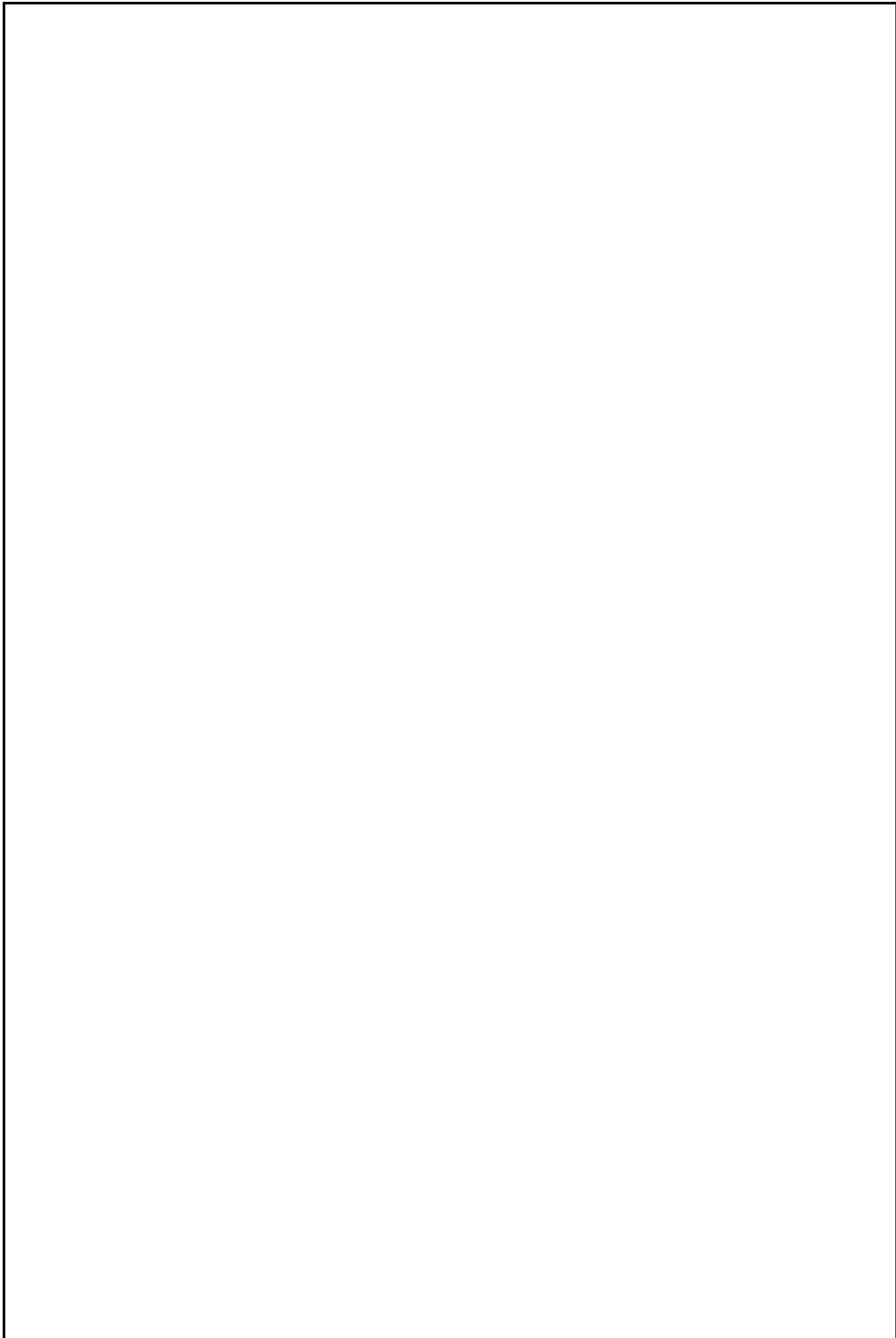


Рисунок 3.4 – Уявна щільність брикетів із бентонітом і целюлозою та бентонітом і крохмалем

У таблиці 3.1 в рядках «Б/Ц» та «Б/К» наведено склади брикетних сумішей і зв'язуючих, які забезпечили досягнення максимальних значень міцності.



| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|-----------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.03.ЕД | арк. |
| | Арк. | № докум. | підпис | дата | | 6 |

Визначення оптимального складу суміші для проведених у роботі випробувань здійснювалося на основі статистичних планів експерименту для сумішей із використанням програмного забезпечення. Як цільові параметри було обрано міцність на стиск, ударну міцність, стійкість до стирання та уявну щільність, причому кожному з них надано однакову вагомість. У кожному випадку ставилося завдання максимізації відповідного показника.

Для кожного цільового параметра розраховано математичну модель, що описує його залежність від складу суміші в межах досліджуваної області. На основі отриманих моделей для заданого діапазону складів визначено інтегральний критерій оптимізації. Він являє собою добуток чотирьох нормалізованих цільових показників, де нормалізацію виконано відносно встановлених верхніх меж для кожного параметра. Верхню межу для ударної міцності та стійкості до стирання прийнято рівною 100 %, для міцності на стиск — 50 МПа, для уявної щільності — 4 г/см³. За умови досягнення зазначених граничних значень інтегральний критерій оптимізації становить 100 %; при нижчих фактичних значеннях він відповідно перебуває в інтервалі від 0 до 100 %.

Програма використовує чисельну процедуру пошуку для визначення локального оптимуму в межах усього дослідженого діапазону складів суміші. Максимізація всіх чотирьох цільових параметрів має як переваги, так і певні обмеження. Перевагою є можливість визначення такого складу, за якого досягаються найвищі показники міцності брикетів. Альтернативним підходом могло б бути додаткове прагнення до максимізації частки залізовмісної сировини або мінімізації вмісту зв'язуючого, що є доцільним з погляду забезпечення високої чистоти брикетів.

Водночас, з огляду на необхідність забезпечення достатньої холодної міцності, термостійкості та здатності до відновлення, мінімальний вміст зв'язуючого є небажаним. Відомо, що бентоніт підвищує термічну стабільність брикетів. Крім того, органічні зв'язуючі повинні сприяти покращенню їх здатності до відновлення; тому надто низький вміст зв'язуючого або надмірно високий вміст

залізовмісної сировини можуть негативно впливати на ці властивості. Для проведення випробувань на відновлення було додатково виготовлено брикети з оптимізованим складом суміші.

Для пояснення механізму зв'язування частинок під час брикетування на рисунку 3.5 наведено зображення мікроструктури брикетів до та після відновлення. Зокрема, представлено характерні перерізи брикету з 5 мас. % бентоніту, а також брикету з 3 мас. % крохмалю — до та після проведення відновлення.

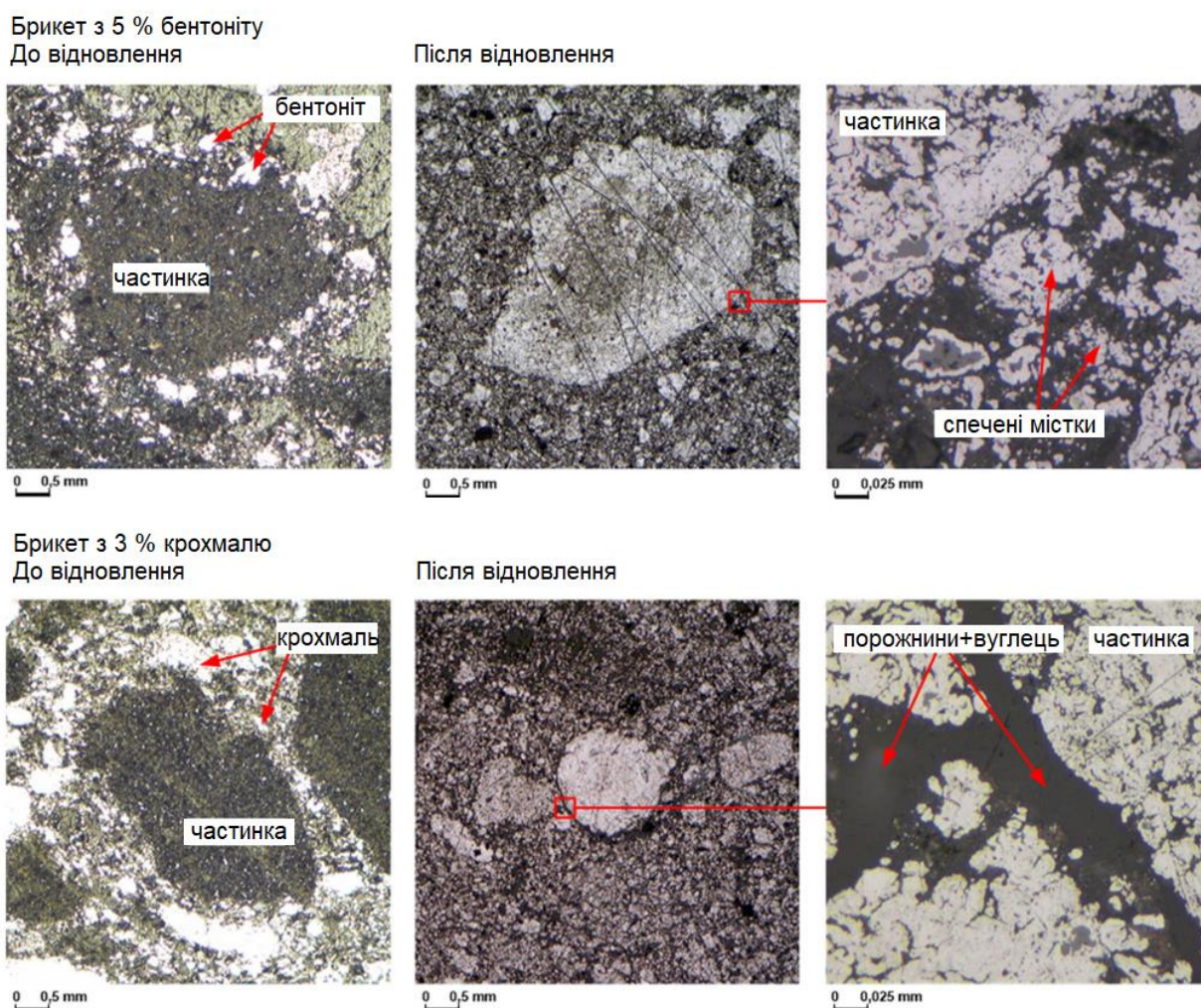


Рисунок 3.5 – Мікроструктура брикетів з 5 % бентоніту та 3 % крохмалю до та після відновлення

Аналіз мікроструктури свідчить, що зв'язуюча речовина (як бентоніт, так і крохмаль) локалізується навколо окремих частинок залізовмісних матеріалів, формуючи міжчастинкові контакти та забезпечуючи достатню міцність брикету на

стадії до відновлення. У випадку використання комбінації органічного зв'язуючого та бентоніту мікроскопічні дослідження не проводилися.

Під час самого процесу брикетування крохмаль і бентоніт проявляють подібну поведінку: вони розміщуються в міжзерновому просторі та утримують частинки завдяки когезійним силам усередині зв'язуючої фази. Застосування бентоніту разом з органічним зв'язуючим забезпечує досягнення вищих показників міцності (табл. 3.1) порівняно з використанням кожного з зв'язуючих окремо. Отримане незначне підвищення міцності в цьому випадку пояснюється збільшеним сумарним вмістом зв'язуючої речовини у складі брикетної суміші.

3.2 Дослідження відновлюваності брикетів

У таблиці 3.1 наведено склад брикетів, які піддавалися випробуванням на відновлення. Слід повторно зазначити, що брикети, використані для аналізу механічних властивостей, і брикети для випробувань на відновлюваність мали різні геометричні розміри, однак були виготовлені за однакового тиску пресування та з однакових брикетних сумішей.

Окрім брикетів із комбінованим зв'язуючим бентоніт/крохмаль (Б/К) та бентоніт/целюлоза (Б/Ц), для порівняння було досліджено брикети з виключно бентонітом (Б), лише целюлозою (Ц) або лише крохмалем (К) як зв'язуючими компонентами. Додатково проведено випробування з еталонними залізородними окатишами (ЕО), які є стандартною шихтою для шахтної печі процесу Midrex.

Після завершення відновлення брикети типу Б та окатиші ЕО повністю зберегли цілісність. Під час експериментів із брикетами Б/К та К вода у промивній склянці вже на стадії нагрівання в атмосфері аргону (як продувного газу) набувала жовтуватого забарвлення. Надалі з водної фази кристалізувалися цукри. Після відновлення брикети не руйнувалися, однак спостерігалось інтенсивне стирання кутів і ребер.

У дослідах із брикетами Б/Ц та Ц на внутрішній поверхні не обігрівній лінії відведення відпрацьованого газу конденсувалася рідка фаза. У поєднанні з наявністю дуже дрібних частинок у газовому потоці це призводило до часткового або повного закупорювання газовідвідної лінії, унаслідок чого експерименти з брикетами типу Ц довелося перервати. Після відновлення (або його припинення) брикети також залишалися цілими, але мали значне стирання по краях і кутах.

Загалом встановлено, що брикети з органічним зв'язуючим (як із додаванням бентоніту, так і без нього) під час відновлення не руйнуються, проте зазнають істотного стирання по периферії. В умовах переміщення шихти в шахтній печі процесу Midrex це може призводити до утворення надлишкової кількості дрібняку та пов'язаних із цим технологічних ускладнень.

Крім того, процес сахаризації крохмалю є критичним чинником з погляду промислової реалізації, оскільки очищення відхідних газів у такому випадку супроводжується додатковими труднощами. У порівняльних випробуваннях із окатишами ЕО в одному з дослідів спостерігалось їх спікання; однак для промислових умов це явище не є визначальним, оскільки шар матеріалу в шахтній печі перебуває у русі.

Початкова масова частка кисню в брикетах w_{Ox,t_0} була розрахована на підставі даних таблиці 1.1. При цьому враховувався лише кисень, зв'язаний у складі оксидів заліза побічних продуктів, без урахування кисню, що міститься у зв'язуючому.

За припущення, що вся втрата маси, зафіксована під час зважування, зумовлена відновленням оксидів заліза до металевого заліза з відповідним виділенням кисню, масову частку кисню в оксидній формі $w_{Ox}(t)$ можна визначити як функцію тривалості відновлення. На рисунку 3.6 наведено зміну $w_{Ox}(t)$ у часі для всіх зразків, за винятком зразка Ц, для якого випробування були достроково припинені.

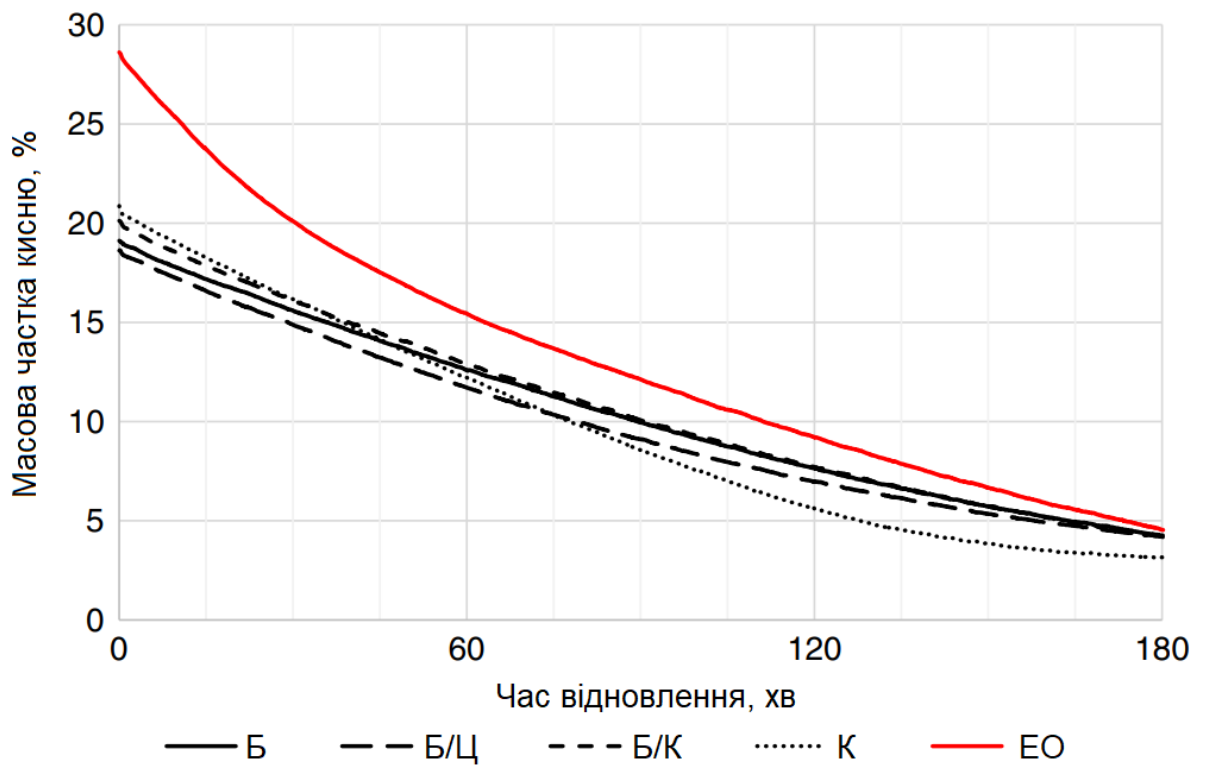


Рисунок 3.6 – Масова частка кисню в брикетах та окатишах залежно від тривалості відновлення:

Б – брикети з бентонітовим зв'язуючим; Б/Ц – брикети з бентонітом та целюлозним зв'язуючим; Б/К – брикети з бентонітом та крохмальним зв'язуючим; К – брикети з крохмальним зв'язуючим; ЕО – еталонні залізородні окатиші

Зразки Б, Б/Ц, Б/К та К містять побічні продукти процесу Midrex, які вже частково зазнали відновлення. Тому початкове значення w_{Ox,t_0} для еталонних окатишів ЕО є найбільшим. Незначні відмінності у початкових значеннях w_{Ox,t_0} для інших зразків зумовлені варіаціями частки побічних продуктів у складі брикетної суміші.

Після 180 хв відновлення лише зразок К характеризується меншою масовою часткою кисню порівняно з іншими зразками. Для решти зразків кінцевий вміст кисню практично однаковий, незалежно від початкового складу. Використання брикетів меншого формату та введення до їх складу попередньо відновленого матеріалу дозволяє досягти після 3 год відновлення подібної масової частки кисню

як у брикетах, так і в окатишах. Це свідчить про відсутність принципових недоліків застосування брикетів із бентонітом у шахтній печі за відповідного часу перебування матеріалу.

Отже, використання органічних зв'язуючих, а також пов'язаних із ними експлуатаційних проблем, може бути уникнуте без суттєвої втрати відновлюваності. За результатами проведених випробувань не підтверджено суттєвого покращення кінетики видалення кисню при застосуванні органічних зв'язуючих. Лише брикети з крохмалем продемонстрували дещо меншу масову частку кисню після завершення відновлення.

Мікроструктурні зображення брикетів із крохмалем і бентонітом (рис. 3.5) ілюструють механізм дії зв'язуючих у процесі відновлення. У випадку крохмалю його термічний розклад супроводжується утворенням чітко виражених порожнин і залишків вуглецю між частинками. Натомість у брикетах із бентонітом порожнини практично не спостерігаються, а зв'язуюче залишається в структурі брикета. Разом з тим результати випробувань на відновлення показали, що сформовані в брикетах із крохмалем порожнини та їх доступність не забезпечують істотного прискорення видалення кисню порівняно з брикетами на основі бентоніту.

3.3 Дослідження стійкості до стирання відновлених брикетів

На рисунку 3.7 наведено результати випробувань на стійкість до стирання брикетів після відновлення. Після 50 обертів барабана брикети з бентонітом (Б) повністю зберігають цілісність; спостерігається лише незначне стирання кромки. Натомість брикети, виготовлені виключно з органічним зв'язуючим, майже повністю руйнуються.

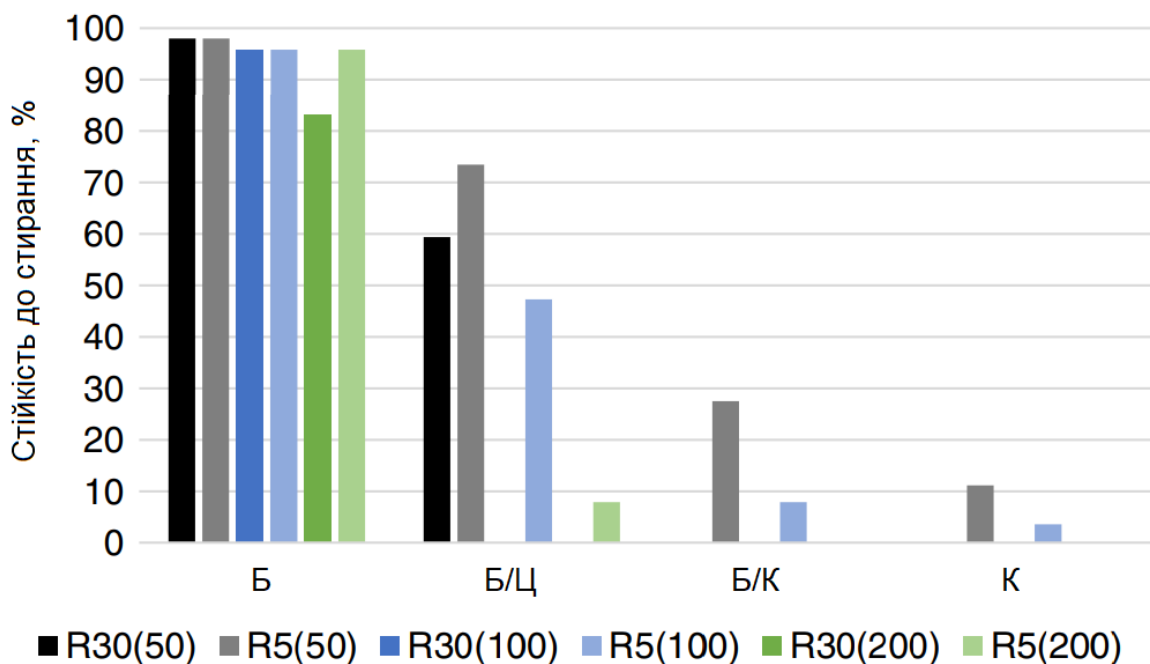


Рисунок 3.7 – Стійкість до стирання відновлених брикетів після 50, 100 та 200 обертів: Б – брикети з бентонітовим зв'язуючим; Б/Ц – брикети з бентонітовим та целюлозним зв'язуючим; Б/К – брикети з бентонітовим та крохмальним зв'язуючим; К – брикети з крохмальним зв'язуючим

У випадку комбінації зв'язуючих бентоніт/целюлоза (Б/Ц) частина брикетів також зберігає цілісність, демонструючи суттєво вищу механічну стійкість порівняно з брикетами бентоніт/крохмаль (Б/К). Слід зазначити, що брикети з целюлозою містять 5 мас. % бентоніту, тоді як брикети з крохмалем — лише 2 мас. %. Підвищення вмісту бентоніту могло б, імовірно, покращити стабільність крохмалевмісних брикетів в умовах відновлення.

Аналогічна тенденція спостерігається і після 100 обертів. Хоча додавання бентоніту до органічних зв'язуючих певною мірою підвищує міцність брикетів, стійкість до стирання брикетів, зв'язаних виключно бентонітом, залишається високою навіть після 100 обертів барабана, тоді як усі інші типи брикетів зазнають руйнування. Органічні зв'язуючі спричиняють дезінтеграцію структури,

нівелюючи позитивний вплив бентоніту на формування міцних контактів між частинками.

Для брикетів із бентонітом (Б) та комбінацією бентоніт/целюлоза (Б/Ц) додатково були проведені випробування при 200 обертах барабана, що підтвердили попередні результати. Відновлені брикети з чистим бентонітом як зв'язуючим зберігають цілісність навіть після 200 обертів. У випадку комбінації бентоніт/целюлоза окремі брикети також витримують таке навантаження, однак більшість з них повністю руйнується.

Отримані результати свідчать, що з точки зору експлуатації у шахтній печі процесу Midrex, застосування бентоніту як єдиного зв'язуючого забезпечує найвищу термомеханічну стабільність брикетів після відновлення та мінімізує ризик утворення дрібняку при переміщенні шару матеріалу.

Зображення мікроструктури брикетів (рис. 3.5) дозволяють пояснити відмінності у їх поведінці з бентонітом та з органічним зв'язуючим. До відновлення зв'язуюче накопичується навколо окремих частинок, забезпечуючи достатню міцність брикетів у холодному стані.

У процесі відновлення характер дії зв'язуючих принципово різний. Частинки бентоніту після відновлення залишаються ідентифікованими в структурі брикету та сприяють формуванню спікальних містків між вже металізованими частинками заліза. Натомість органічне зв'язуюче зазнає термічного розкладання з утворенням відносно великих порожнин між частинками та залишків аморфного вуглецю. Наявність таких порожнин між металевими частинками істотно знижує інтенсивність спікання, оскільки для формування міцних контактів необхідна достатня площа міжчастинкового контакту.

Унаслідок цього брикети з органічним зв'язуючим руйнуються під дією механічних навантажень після відновлення. При сумісному використанні органічного зв'язуючого та бентоніту в структурі брикетів також зберігаються порожнини та вуглецеві залишки, що перешкоджають формуванню суцільних спікальних контактів між частинками. Таким чином, позитивний вплив бентоніту

на розвиток спікальних процесів частково нівелюється, що узгоджується з отриманими результатами щодо зниження термомеханічної стабільності брикетів при комбінованому застосуванні органічного зв'язуючого та бентоніту.

3.4 Дослідження впливу зв'язуючого на механічні властивості брикетів за підвищених температур

У випробуваннях на відновлення міцність брикетів може бути визначена лише після їх охолодження, що не дає змоги оцінити температурну залежність міцності безпосередньо під час нагрівання. З цією метою були проведені додаткові дослідження у «печі Вернера», які дозволили визначити механічну міцність брикетів за підвищених температур та детальніше проаналізувати відмінності в поведінці брикетів з органічним зв'язуючим і бентонітом.

На рисунку 3.8 наведено температурну залежність міцності на згин брикетів, виготовлених із шихтової суміші побічних продуктів без зв'язуючого, з органічним зв'язуючим та з бентонітом.

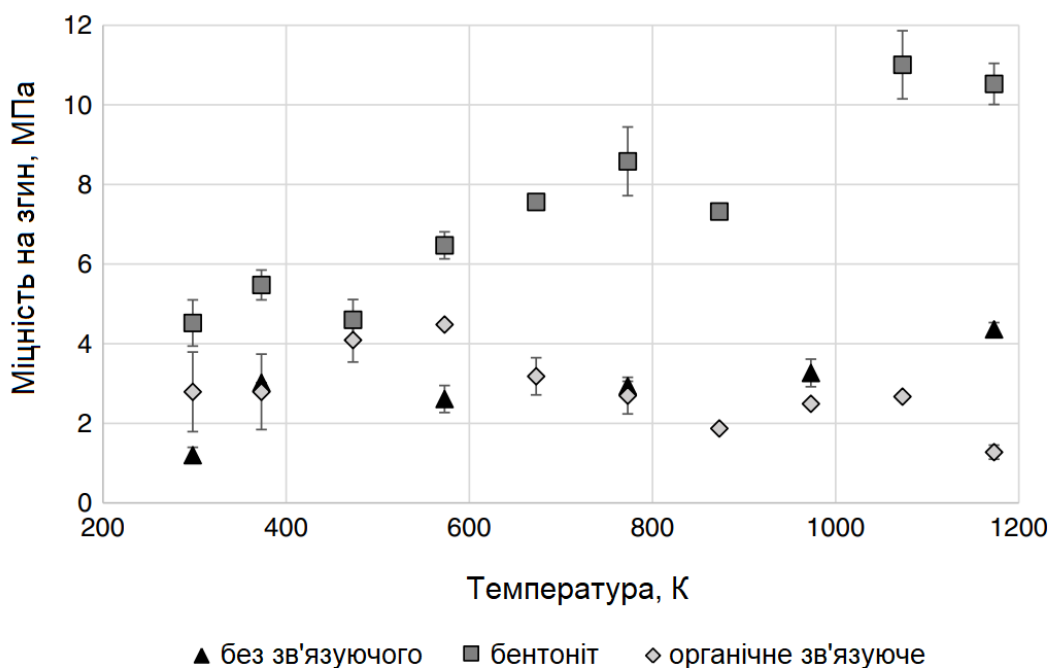


Рисунок 3.8 – Міцність на згин брикетів з бентонітом, органічним зв'язуючим та без зв'язуючого залежно від температури

Для брикетів без зв'язуючого і з бентонітом спостерігається зростання міцності на згин із підвищенням температури. При цьому міцність брикетів з бентонітом є суттєво вищою порівняно з брикетами без зв'язуючого.

Бентоніт характеризується здатністю до спікання вже за відносно низьких температур, що активізує формування спікальних контактів у структурі брикету. Саме цим пояснюється зростання міцності на згин зі збільшенням температури навіть у брикетів без додавання органічного зв'язуючого.

Для брикетів з органічним зв'язуючим відмічається зростання міцності на згин до температури приблизно 573 К, після чого спостерігається її різке зниження. Отримані результати узгоджуються з даними випробувань на низькотемпературну дезінтеграцію, наведеними у роботі [3]. Зменшення міцності та дезінтеграція брикетів з органічним зв'язуючим пояснюються його термічним розкладом при температурах близько 573 К.

Таким чином, результати досліджень у «печі Вернера» добре корелюють з літературними даними [14, 27]. Органічне зв'язуюче перешкоджає спіканню оксидів заліза та протидіє розвитку спікальних механізмів у брикеті. Унаслідок цього брикети з органічним зв'язуючим, на відміну від брикетів з бентонітом, не забезпечують достатньої механічної стабільності за підвищених температур і тому є непридатними для використання в процесі Midrex.

За умов реального процесу Midrex під час нагрівання брикетів бентоніт сприяє формуванню додаткових міжчастинкових зв'язків [28, 29]. Компоненти Na та Ca виконують роль флюсів, знижуючи температуру плавлення окремих мінеральних фаз в агломераті. У результаті відбуваються локальні процеси плавлення за температур, нижчих за температуру повного плавлення системи, що сприяє утворенню додаткових спікальних контактів [30].

Отже, органічні зв'язуючі (як при самостійному застосуванні, так і в поєднанні з бентонітом) забезпечують достатню холодну міцність брикетів, однак не гарантують їх термомеханічної стабільності за підвищених температур. На

підставі отриманих результатів використання органічних зв'язуючих для брикетування побічних продуктів процесу Midrex не може бути рекомендоване.

За результатами виконаних експериментальних досліджень можна сформулювати такі висновки.

1. Застосування органічного зв'язуючого (як самостійно, так і в поєднанні з бентонітом) є недоцільним. Механічна стабільність брикетів за умов, релевантних процесу Midrex, є недостатньою, оскільки органічні зв'язуючі термічно розкладаються та пригнічують спікальні механізми у шихтовій суміші побічних продуктів. Переваги у вигляді пришвидшеного виділення кисню під час відновлення порівняно з брикетами на основі бентоніту експериментально не підтверджені.

2. Брикетування побічних продуктів із використанням бентоніту є технологічно можливим і доцільним. Бентоніт позитивно впливає на розвиток спікальних процесів у структурі брикету, забезпечуючи їх термічну стабільність за умов, характерних для процесу Midrex. Оптимальною з точки зору механічної міцності як за кімнатної температури, так і за умов відновлення, є шихтова композиція, що містить 5 мас. % бентоніту, 5 мас. % води та 90 мас. % суміші залізовмісних матеріалів (побічних продуктів).

3. Для досягнення достатнього ступеня металізації необхідно використовувати шихтову суміш із підвищеним вмістом металевого заліза. Зокрема, введення дрібняку гарячебрикетованого заліза дозволяє підвищити початковий вміст металевого заліза у брикетах до відновлення, що зменшує кількість кисню, який необхідно видалити в процесі відновлення. Для брикетів із 5 мас. % бентоніту встановлено значення $Fe_{заг} = 71,1$ мас. % та $Fe_{мет} = 28,1$ мас. %, що виявилися достатніми за результатами випробувань на відновлення.

Крім того, суттєвим чинником є формат брикетів. Для забезпечення достатньої металізації доцільно застосовувати брикети мінімально можливого об'єму. У межах проведених досліджень випробування виконувалися для брикетів об'ємом 10 см^3 , які продемонстрували задовільну відновлюваність порівняно з

попередніми дослідженнями з більшим форматом. Подальше зменшення формату брикетів є перспективним, оскільки сприятиме інтенсифікації виділення кисню під час відновлення та потенційно дозволить відмовитися від використання вже частково відновлених компонентів у шихтовій суміші.

4. Для промислової реалізації технології необхідне підтвердження можливості брикетування на валковому пресі. Особливу увагу слід приділити оптимізації формату брикетів. Мінімально можливий об'єм брикетів, що може бути реалізований на промислових валкових пресах, становить близько 5 см³. Разом з тим, формування брикетів такого малого розміру супроводжується низкою технічних ускладнень, які потребують ідентифікації та усунення на етапі дослідно-промислових випробувань.

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено, що найбільш перспективним варіантом брикетування побічних продуктів процесу Midrex є використання бентоніту як єдиного зв'язуючого компонента з оптимізацією складу шихтової суміші та формату брикетів з урахуванням умов промислового впровадження.

ВИСНОВКИ

На основі проведеного аналізу наукових джерел та отриманих експериментальних результатів можна сформулювати такі висновки:

1. За результатами літературного огляду встановлено, що повторне залучення побічних продуктів процесу Midrex (дрібняку вихідної сировини, висушеного шламу, дрібняку продукту прямого відновлення, пилу класифікації гарячебрикетованого заліза, дрібняку гарячебрикетованого заліза, дрібняку повторної металізації) є актуальним напрямом підвищення ресурсоефективності та зниження екологічного навантаження виробництва прямовідновленого заліза. Основною технологічною проблемою є забезпечення достатньої механічної та термічної стабільності брикетів за умов, релевантних шахтному процесу Midrex, при збереженні задовільної відновлюваності.

2. Аналіз наукових джерел показав, що органічні в'язучі здатні забезпечувати високу холодну міцність брикетів, однак їх термічна деструкція за підвищених температур може негативно впливати на структурну цілісність агломератів. Водночас бентоніт проявляє спікальні властивості, що потенційно сприяють формуванню міцних міжчастинкових зв'язків у процесі нагрівання. Це обґрунтувало доцільність експериментальної перевірки комбінованого використання бентоніту та органічних в'язучих.

3. Встановлено, що за умов холодних випробувань усі досліджені варіанти брикетів забезпечують нормативні показники механічної міцності для процесу Midrex:

- міцність на стиск перевищує 30 МПа (максимальні значення до 50 МПа);
- стійкість до стирання становить 90–99 %;
- міцність на роздроблення перевищує 85 % (до 99 % для брикетів з органічними в'язучими).

| | | | | | | | | |
|------------------|-----------------|--------------------|---------------|-------------|-------------------------|---------------|--------------|----------------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.В | | | |
| <i>Зм.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ документа</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> | ВИСНОВКИ | <i>Літера</i> | <i>Аркцш</i> | <i>Аркцшів</i> |
| <i>Розробив</i> | <i>Смагін</i> | | | | | | 1 | 3 |
| <i>Перевірив</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | |
| <i>Н. контр.</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | |
| <i>Затверди</i> | <i>Савельєв</i> | | | | | | | |
| | | | | | | МТ-22-2 | | |

Оптимальна композиція з точки зору інтегрального критерію оптимізації відповідає складу: 5 мас. % бентоніту, 5 мас. % води та 90 мас. % суміші залізовмісних побічних продуктів.

4. Під час випробувань на відновлення встановлено, що брикети з органічними в'язучими (з бентонітом і без нього) зазнають інтенсивного стирання кутів і граней, що є критичним для їх транспортування у шахті Midrex. Натомість брикети з 5 мас. % бентоніту зберігають цілісність після 50, 100 і навіть 200 обертів у барабані стирання.

5. Показано, що використання органічних в'язучих не забезпечує суттєвого покращення відновлюваності. Після 180 хв відновлення масова частка кисню у більшості зразків є близькою, незалежно від типу в'язучого. Лише брикети з крохмалем продемонстрували дещо нижчу залишкову частку кисню. Для брикетів з 5 мас. % бентоніту досягнуто показників $Fe_{заг} = 71,1$ мас. % та $Fe_{мет} = 28,1$ мас. %, що забезпечує достатній рівень металізації.

6. Мікроструктурний аналіз підтвердив, що бентоніт після нагрівання сприяє формуванню спікальних містків між металізованими частинками, тоді як органічні в'язучі термічно розкладаються з утворенням порожнин і аморфного вуглецю, що перешкоджає спіканню. Це зумовлює різке зниження механічної стабільності брикетів за підвищених температур (після ~ 573 K).

7. Встановлено вплив формату брикетів на відновлюваність. Брикети об'ємом 10 см^3 забезпечують задовільні показники виділення кисню за 3 години витримки. Зменшення формату є перспективним напрямом підвищення швидкості відновлення та може дозволити скоротити частку вже металізованих компонентів у шихті.

8. Рекомендовано для промислового впровадження використовувати брикетування побічних продуктів процесу Midrex із застосуванням 5 мас. % бентоніту та 5 мас. % води без органічних в'язучих. Подальші дослідження доцільно спрямувати на оптимізацію формату брикетів (до мінімально можливих $\sim 5 \text{ см}^3$ для валкових пресів) та проведення дослідно-промислових випробувань з

метою підтвердження технологічної стабільності процесу в умовах безперервного руху шихти у шахті Midrex.

Таким чином, доведено технологічну можливість та доцільність повторного використання побічних продуктів процесу Midrex шляхом брикетування з бентонітом, що забезпечує ресурсозбереження, зниження втрат заліза та підвищення екологічної ефективності виробництва прямих залізних руд.

| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|-------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.В | арк. |
| | Арк. | № докум. | підпис | дата | | 3 |

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Battle T., Srivastava U., Kopfle J., Hunter R., McClelland J. Direct reduction of iron // *Treatise on Process Metallurgy*. Vol. 3 / ed. S. Seetharaman. Amsterdam : Elsevier, 2014. Ch. 1.2.
2. Lohmeier L., Wollenberg R., Schröder H.-W. Recycling of residues from the MIDREX® process // *Steel Research International*. 2020. Vol. 91. Art. no. 2000237.
3. Lohmeier L., Thaler C., Harris C., Wollenberg R., Schröder H.-W. Briquetting of MIDREX® residues using different binders // *Steel Research International*. 2020. Vol. 91. Art. no. 2000238.
4. Ravenscroft C. M. Residues and recycling in MIDREX plants // *Direct From Midrex*. 2011. 3rd–4th Quarter. Charlotte, NC : Midrex Technologies, Inc., 2011.
5. Yang Y., Raipala K., Holappa L. Ironmaking processes // *Treatise on Process Metallurgy*. Vol. 3 / ed. S. Seetharaman. Amsterdam : Elsevier, 2014. Ch. 1.1.
6. Brunner C., Schwelberger J., Fleischanderl A. Briquetting of MIDREX residues // *Proceedings of METEC & 2nd ESTAD*. Düsseldorf : Steel Institute VDEh, 2015.
7. Lorraine L. Recycling options for MIDREX residues // *Direct From Midrex*. 2019. 4th Quarter. Charlotte, NC : Midrex Technologies, Inc., 2019.
8. da Rocha S. H. F. S. *Agglomeration and reduction behaviour of iron-containing materials* : Ph. D. thesis. Aachen : Technische Hochschule Aachen, 2009.
9. Pietsch W. Briquetting of fine direct reduced iron // *Iron and Steel International*. 1978. Vol. 51, no. 2.
10. Pietsch W. (Midrex Corporation). *Process for briquetting direct reduced iron fines* : US Patent 4032352. 1977.
11. Pietsch W. Recycling of fines in direct reduction plants // *Mining Magazine*. 1978. Vol. 139, no. 4.

| | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|-------------|--------|------|-------------------------------|--|--|---------|-------|---------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.СВД | | | | | |
| Зм. | Арк. | № документа | Підпис | Дата | СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | | | Літера | Аркцш | Аркцшів |
| Розробив | Смагін | | | | | | | 1 | 3 | |
| Перевірів | Савельєв | | | | | | | | | |
| Н. контр. | Савельєв | | | | | | | | | |
| Затверди | Савельєв | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | МТ-22-2 | | |

12. Pietsch W., Schroer C. A. (Midrex Corporation). *Briquetting method for iron-bearing residues* : US Patent 4105457. 1978.
13. Pietsch W. Trocknung von Briketts aus eisenhaltigen Feinstoffen // *Aufbereitungstechnik*. 1982. Vol. 23, no. 5.
14. Liu X., Wang Y., Yu L., Tong Z., Chen L., Liu H., Li X. Thermal degradation of starch-based materials // *Starch/Stärke*. 2013. Vol. 65, no. 1.
15. Agrawal B. B., Prasad K. K., Sarkar S. B., Ray H. S. Reduction behaviour of iron ore agglomerates // *Ironmaking & Steelmaking*. 2000. Vol. 27, no. 6.
16. Qiu G., Jiang T., Huang Z., Zhu D., Fan X. Reduction characteristics of iron ore agglomerates // *ISIJ International*. 2003. Vol. 43, no. 1.
17. Sah R. *Studies on agglomeration and reduction of iron-bearing materials* : Ph. D. thesis. Vadodara : Maharaja Sayajirao University of Baroda, 2008.
18. Sah R., Dutta S. K. Reduction kinetics of iron ore agglomerates // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2010. Vol. 31, no. 2.
19. Takano C., Mourao M. B. Reduction of iron oxides in agglomerated materials // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2003. Vol. 24, no. 3.
20. Zhu D., Qiu G., Jiang T., Xu J. Reduction of iron-bearing agglomerates // *Journal of Central South University of Technology*. 2000. Vol. 7, no. 2.
21. Somerville M. A. Sustainable ironmaking and steelmaking // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Vol. 2, no. 3.
22. Bernasowski M. Influence of process parameters on reduction behavior // *Steel Research International*. 2014. Vol. 85, No. 4.
23. Hanel M. Investigation of direct reduction processes : PhD thesis. Leoben : Montanuniversität Leoben, 2014.
24. Spreitzer D., Schenk J. Reduction behavior of iron-bearing materials under hydrogen atmosphere // *Steel Research International*. 2019. Vol. 90. 1900108.
25. Lohmeier R. Briquetting and recycling of residues from the Midrex process : PhD thesis. Berlin : Technische Universität Berlin, 2019.

26. Lemos L. R., Rocha S. H. F. S. da, Castro L. F. A. de. Influence of reduction and phase transformations on mechanical stability of iron agglomerates // Journal of Materials Research and Technology. 2015. Vol. 4, No. 3.

27. Haas L. A., Aldinger J. A., Zahl R. K. Binder evaluation for iron ore agglomeration // Bureau of Mines Report of Investigations. 1989. No. 9230.

28. Liu H., Xie B., Qin Y. Study on binder performance in iron ore briquetting // Journal of Chemistry. 2017. Vol. 2017.

29. Sivrikaya O., Arol A. I. The role of binders in agglomeration processes // Powder Technology. 2011. Vol. 210, No. 1.

30. Eisele T. C., Kawatra S. K. Review of binders in iron ore agglomeration // Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review. 2003. Vol. 24, No. 1.

| | | | | | | |
|--|------|----------|--------|------|---------------------------|------|
| | | | | | КНУ.РБ.136.26.113с-12.СВД | арк. |
| | Арк. | № докум. | підпис | дата | | 3 |