

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: Оптимізація металургійних характеристик залізорудних огрудкованих матеріалів для підвищення продуктивності наступних технологічних операцій.

Виконав:
студент групи МТ-22-1

Ігор МАНТЯЖЕНКО

Керівник випускної роботи

Володимир ПЛОТНИКОВ

Нормоконтролер

Володимир ПЛОТНИКОВ

Т.в.о.завідувача кафедри

Дмитро БАБОШКО

Кривий Ріг
2026 р.

РЕФЕРАТ

Випускна кваліфікаційна робота на тему «Оптимізація металургійних характеристик залізорудних огрудкованих матеріалів для підвищення продуктивності наступних технологічних операцій» 75 с., 2 рис., 20 табл., 39 бібліографічних джерел.

Основною метою даної дипломної роботи є розроблення науково обґрунтованих технологічних підходів до інтенсифікації процесів виробництва огрудкованої залізорудної сировини шляхом керованої модифікації її структурно-фазового стану, мінералогічного складу та фізико-хімічних характеристик, що в сукупності забезпечує підвищення газопроникності, відновлюваності та термостійкості матеріалів і, як наслідок, зростання техніко-економічних показників доменної плавки та наступних стадій металургійної переробки.

Для досягнення сформульованої мети в роботі було поставлено і послідовно вирішено комплекс взаємопов'язаних науково-прикладних завдань, серед яких визначальними є такі:

1. Формування та теоретичне обґрунтування наукових засад покращення металургійних властивостей залізорудних огрудкованих матеріалів на основі уявлень про механізми міжчастинкової взаємодії, коагуляційно-кристалізаційні процеси структуроутворення та закономірності формування контактних фаз у багатокомпонентних агломераційних системах.

2. Проведення критичного аналізу сучасних промислових і напівпромислових технологій одержання огрудкованої залізорудної сировини з позицій їх енергоефективності, ресурсозбереження, екологічної доцільності та відповідності вимогам інтенсивних режимів доменного виробництва.

3. Дослідження еволюції, сучасного стану та перспектив розвитку методів огрудкування з акцентом на можливості їх технологічної оптимізації шляхом регулювання гранулометричного складу шихти, режимів зволоження, параметрів спікання та використання флюсувальних і модифікуючих добавок.

4. Розроблення та науково-технологічне обґрунтування раціональних варіантів поліпшення металургійних властивостей залізорудних огрудкованих матеріалів, спрямованих на підвищення стабільності роботи металургійних агрегатів, інтенсифікацію відновних процесів і зниження питомих витрат енергоносіїв та флюсів.

АГЛОШИХТА, ТЕРМІЧНЕ СПІКАННЯ, ФЛЮСУВАЛЬНІ ДОБАВКИ, ВАПНЯК, ДИСПЕРГУВАННЯ ТА ЗМІШУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ, ПРОЦЕСИ ОГРУДКУВАННЯ, ГОТОВИЙ АГЛОМЕРАТ, ОСНОВНІСТЬ АГЛОМЕРАТУ, МЕТАЛУРГІЙНА ЯКІСТЬ АГЛОМЕРАТУ

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.Р			
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	РЕФЕРАТ			
Розробив	Мантяженко							
Перевірив	Плотніков							
Н. контр.	Плотніков							
Затвердив	Бабошко				МТ-22-1			

[illegible]

ЗМІСТ

ВСТУП

1. Сучасний стан проблематики та науково-технологічні передумови підвищення металургійних властивостей окускованої залізорудної сировини	
2. Розвиток і поглиблення наукових засад покращення металургійних характеристик залізорудних матеріалів у процесах окислювального випалення	
2.1. Аналіз факторів зниження міцності та механічної стабільності окатишів у ході окислювального випалення	
2.2. Фізико-хімічні закономірності процесу фазового перетворення магнетиту в гематит	
2.3. Дослідження кінетичних характеристик процесу окислення залізорудних окатишів в ізотермічних умовах	
3. Експериментальне дослідження процесів структуроутворення в огрудкованих залізорудних матеріалах з метою цілеспрямованого покращення їх металургійних властивостей	
3.1. Дослідження механізмів формування заліzosилікатних зв'язувальних фаз на основі первинних розплавів	
3.2. Визначення сил змочування між розплавами різного хімічного складу та поверхнею кварцу	
3.3. Дослідження закономірностей контактного зв'язування розплавів з оксидними фазами	
3.4. Аналіз мінералогічного складу спеків, отриманих із залізовмісних шихт з вуглецем та модифікуючими добавками, що забезпечують формування зв'язувальних фаз на основі кальцієвих феритів	
3.5. Оцінка металургійних властивостей спеків зі зв'язуванням, сформованим на основі феритів кальцію	
4. Наукові основи та розроблення технології одержання самовідновлювальних залізорудних окатишів	
4.1. Аналіз відновних процесів у верхній частині шахти доменної печі та формування вимог до хімічного і структурного складу огрудкованих залізорудних матеріалів	
4.2. Теоретичне обґрунтування та розрахунок оптимальної концентрації вуглецю в самовідновлювальних окатишах.....	
4.3. Експериментальні дослідження процесів отримання самовідновлювальних окатишів	

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.3			
Зм	Анк	№	Підпис	Дат	ЗМІСТ			
Розробл	Мантяжсенко							
Перевір	Плотніков							
Н	Плотніков							
Затвер	Бабошко				МТ-22-1			

4.4. Відпрацювання технології отримання коксикового палива заданого гранулометричного складу	
4.5. Характеристика сировинних матеріалів та особливості завантаження окатишів на випалювальні візки	
4.6. Режими роботи горна та теплового нагрівання шару огрудкованого матеріалу	
4.7. Схемні рішення організації газопотоків у випалювальній машині	
4.8. Дослідження процесів термічної обробки самовідновлювальних окатишів	
4.9. Аналіз ефективності промислового використання самовідновлювальних залізрудних окатишів	
ВИСНОВКИ	
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	

ВСТУП

Агломерат і залізорудні окатиші, незважаючи на спільність функціонального призначення в доменному виробництві, характеризуються принципово відмінними металургійними властивостями, що зумовлено особливостями їх фазового складу, структурної організації та механізмів формування зв'язувальних фаз; при цьому для окатишів ці відмінності проявляються, зокрема, у знижених значеннях основності, відносно низьких температурах утворення первинних розплавів, а також у зменшеній міцності за умов відновно-теплової обробки, що в сукупності спричиняє розширення висоти зони когезії та, як наслідок, порушення газодинамічної стабільності й рівномірності ходу доменної печі.

Механічна міцність окускованих залізорудних матеріалів у холодному стані та стабільність їх гранулометричного складу традиційно забезпечуються шляхом регулювання комплексу технологічних параметрів, зокрема температурних режимів процесу, питомої витрати твердого палива, висоти шару при спіканні, а також умов механічної обробки спека; однак такі заходи переважно впливають на експлуатаційні характеристики матеріалів за кімнатних температур і не гарантують збереження цілісності структури в інтервалі високотемпературної відновної взаємодії.

Підвищення основності огрудкованих матеріалів, особливо у випадку окатишів, виготовлених із залізорудних концентратів з підвищеним (понад 5 %) вмістом кремнезему, супроводжується інтенсивним утворенням надлишкової кількості рідкої фази, що призводить до дестабілізації процесів випалу та спікання і, відповідно, до порушення технологічної керованості виробництва. У зв'язку з цим проблема зближення значень основності агломерату та окатишів потребує цілеспрямованих досліджень, передусім у напрямі формування оптимізованої шлакової зв'язки, здатної забезпечити необхідний рівень термомеханічної міцності матеріалів в умовах відновно-теплової обробки.

Відновлюваність і високотемпературні експлуатаційні характеристики огрудкованих залізорудних матеріалів істотно залежать не лише від хімічного складу вихідної сировини, а й від типу зв'язувальних фаз, зокрема заліzosилікатних утворень або кальцієвих феритів, які визначають кінетику та термодинаміку фазових перетворень. Суттєва різниця у відновлюваності залізовмісних мінералів (гематиту, магнетиту, вюститу) та відповідних зв'язок створює передумови для виникнення внутрішніх напружень і структурної деструкції агломерату та окатишів у процесі доменної плавки. Таким чином, зближення відновлювальної здатності зв'язувальних фаз і залізовмісних компонентів розглядається як один з ключових напрямів підвищення якості окускованих матеріалів, призначених для доменного виробництва.

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.В			
Зм	Анк	№	Підпис	Дат	ВСТУП			
Розробл	Мантяженко							
Перевір	Плотніков							
Н	Плотніков							
Затвер	Бабошко				МТ-22-1			

Найбільш актуальною проблемою доменної плавки залишається формування сприятливих умов утворення та еволюції розплавів, властивості яких мають визначальний вплив на формування і просторові параметри зони когезії. Температура плавлення, в'язкість та реологічні характеристики цих розплавів значною мірою обумовлюються ступенем відновлення оксидів заліза до вюститу, що, у свою чергу, визначає ефективність газо- та масообміну в шахті печі. Одним із загальновизнаних шляхів інтенсифікації доменного процесу є використання металізованих залізовмісних матеріалів, виробництво яких набуває особливої актуальності в умовах зростаючого дефіциту коксівного вугілля та коксу, а також з огляду на потреби сталеплавильного виробництва у первинному залізі з мінімальним вмістом домішок кольорових металів.

Перспективним напрямом розв'язання зазначених проблем є розроблення інтегрованого процесу металізації та спікання тонкоподрібнених залізрудних концентратів у суміші з твердим паливом, що дозволяє поєднати стадії термічної обробки та відновлення в єдиному технологічному циклі. У зв'язку з цим для забезпечення підвищеної ефективності роботи доменних печей та інших металургійних агрегатів обґрунтовано необхідність створення окускованих залізрудних матеріалів з принципово новими металургійними властивостями, а також подальшого уточнення та розвитку науково-технологічних підходів до отримання огрудкованих продуктів, що повною мірою відповідають сучасним вимогам металургійної переробки.

Реалізація зазначених напрямів передбачає:

- проведення комплексних досліджень металургійних властивостей окускованих залізрудних матеріалів з подальшою розробкою науково обґрунтованих критеріїв керування цими властивостями, що забезпечують оптимізацію структури окатишів, агломерату та губчастого заліза;
- формування ефективних хімічних і мінералогічних складів окатишів, агломерату та губчастого заліза, спрямованих на зниження питомих витрат коксу та підвищення продуктивності доменної печі;
- розроблення технологічних і технічних рішень для виробництва окускованих залізрудних матеріалів із заданими металургійними властивостями на основі цілеспрямованого управління процесами тепло- і масообміну за умов використання в шихті твердого палива та модифікуючих домішок, що регулюють склад і властивості зв'язки між оксидами заліза.

1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМАТИКИ ТА НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ПІДВИЩЕННЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКУСКОВАНОЇ ЗАЛІЗОРУДНОЇ СИРОВИНИ

Розв'язання комплексної задачі підвищення ефективності доменного виробництва, що проявляється у зниженні питомої витрати коксу та одночасному зростанні продуктивності доменних печей, ґрунтується насамперед на створенні нових типів металургійної залізовмісної сировини та цілеспрямованому покращенні її металургійних властивостей. При цьому сучасні вимоги до доменної шихти зумовлюють необхідність оцінювання окускованих матеріалів не лише за традиційними показниками холодної міцності та гранулометричної стабільності, але й за сукупністю високотемпературних характеристик, які визначають поведінку матеріалів у зоні пластичного стану та в області інтенсивного шлакоутворення.

На сучасному етапі розвитку доменного виробництва основними видами залізорудної сировини залишаються агломерат і окатиші, при цьому численними промисловими та напівпромисловими дослідженнями підтверджено високу ефективність застосування металізованих матеріалів у складі доменної шихти. Порівняльний аналіз інтегральних металургійних характеристик агломерату та окатишів, що виробляються на гірничо-збагачувальних і агломераційних фабриках України, з урахуванням сучасних експлуатаційних вимог доменників дозволяє зробити висновок, що окатиші переважають агломерат за низкою фізичних і хімічних показників, зокрема за вмістом заліза та однорідністю хімічного складу. Водночас для окатишів характерні знижені температури утворення первинного розплаву та його фільтрації крізь коксову насадку — на 30–80 °С нижчі порівняно з агломератом, що має вирішальний вплив на формування, просторову протяжність і стабільність зони когезії.

Особливістю первинного шлаку, що формується при використанні окатишів, є підвищений вміст монооксиду заліза, що зумовлено специфікою хімічного механізму їх відновлення. За високих температур швидкість відновлення центральної частини окатиша знижується внаслідок утворення щільної зовнішньої металевої оболонки, яка ускладнює дифузію газів, тоді як поровий простір частково блокується рідким шлаком. У цьому контексті підвищення основності окатишів і покращення їх відновлюваності розглядаються як важливі чинники оптимізації високотемпературних властивостей, особливо для окатишів, отриманих із висококремнеземистих залізорудних концентратів.

Взаємозв'язок високотемпературних характеристик залізорудної сировини з основними техніко-економічними показниками доменної плавки залишається недостатньо дослідженим, хоча в окремих роботах наведено регресійні залежності, що пов'язують параметри гарячої міцності, температури плавлення та фільтраційні

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.01.СС			
Зм	Анк	№	Підпис	Дат	СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМАТИКИ ТА НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ			
Розробл	Мантяженко							
Перевір	Плотніков							
Н	Плотніков							
Затвер	Бабошко							
					Лімен	АнкVII	АнкVIII	
						1	9	
					МТ-22-1			

властивості з продуктивністю печі й витратою коксу. Узагальнення результатів дослідних і промислових доменних плавок в Україні, Росії та інших країнах показує, що заміна агломерату окатишами може мати неоднозначний ефект: у ряді випадків спостерігається зростання продуктивності та зниження витрати коксу, в інших — протилежна тенденція, або ж одночасне підвищення як продуктивності, так і витрат палива.

Практика експлуатації доменних печей України свідчить, що збільшення частки окатишів у доменній шихті у більшості випадків забезпечує економію коксу в межах 0,7–1,55 % на кожен відсоток підвищення вмісту заліза, сприяє зміцненню зон пластичного стану та шлакоутворення вгору по висоті шахти, перерозподілу перепаду тиску між окремими зонами печі та підвищенню частки непрямого відновлення.

Порівняно з окатишами агломерат характеризується нижчою холодною міцністю, відновлюваністю та вмістом заліза, а також підвищеною кількістю дрібної фракції, проте водночас демонструє кращі високотемпературні характеристики. У зв'язку з цим одним з найбільш актуальних напрямів підвищення якості залізорудних окатишів є цілеспрямоване покращення їх поведінки за умов високотемпературної відновної взаємодії, зокрема шляхом зближення металургійних властивостей окатишів і агломерату. Це передбачає зниження ступеня окисненості заліза, модифікацію складу та структури зв'язувальних фаз, а також розроблення науково обґрунтованих критеріїв і методів керування цими процесами.

Розрахункові дослідження для доменних шихт зі ступенем металізації в інтервалі 0–50 % показали, що попередня металізація залізорудної сировини забезпечує економію коксу за будь-якого рівня подачі природного газу, хоча ефективність цього заходу зменшується зі зростанням витрати газу.

Структурний стан окатишів визначається сукупністю технологічних факторів, серед яких ключову роль відіграють температурно-тепловий рівень процесу, тривалість термічної обробки, швидкості нагрівання та охолодження, а також склад газового середовища. Значна увага в літературі приділяється складу та кількості шлакової зв'язки, яка виконує матричного або буферного середовища, здатного сприймати термічні та механічні напруження і запобігати руйнуванню окатишів. Для формування достатньої кількості такої зв'язки рекомендується підвищення температури та збільшення тривалості випалення.

Однією з причин зниження міцності окатишів при відновленні є утворення металевого заліза у вигляді голкоподібних кристалів, а також розбухання оксидів заліза за недостатньої кількості зв'язувальної фази. Руйнування при відновленні гематиту обумовлене, з одного боку, анізотропією швидкості відновлювальних реакцій, а з іншого — фазовим переходом гематиту в магнетит із формуванням щільного магнетитового шару шпінельної структури, що перекриває доступ газів до внутрішніх областей зерна.

Достатньо високу міцність окатишів як у холодному стані, так і за умов відновно-теплової обробки можливо забезпечити лише при їх зміцненні в режимі рідкофазного спікання. Найменш схильними до руйнування є окатиші з

агломератоподібною (вюститно-магнетитовою) структурою, отримані за підвищених температур випалення, для яких характерний інтенсивний розвиток рекристалізованої силікатної зв'язки за відносно слабкого рудного каркаса.

Ключовою умовою формування такої структури є випалення в газі-теплоносії з мінімальним вмістом кисню (не більше 2 %), що за температур 1200–1250 °С може бути реалізовано шляхом рециркуляції продуктів горіння. Запропоновано низку технологічних рішень зі створення відновної атмосфери при випаленні окатишів на конвеєрних машинах, зокрема шляхом внутрішньосферного спалювання газоподібного або твердого палива, регулювання складу газового середовища, факельного спалювання, а також газифікації вуглецю водяною парою.

Формування відновної атмосфери безпосередньо в об'ємі окатиша можливе також шляхом введення твердого палива до шихти для огрудкування. Найміцніші окатиші з вюститно-магнетитовою структурою можуть бути отримані за вмісту твердого палива близько 2 %, а також при виробництві двошарових окатишів із диференційованим розподілом палива між ядром і поверхневим шаром. Водночас вміст кремнезему, рівень основності та концентрація FeO суттєво впливають на температуру утворення розплаву, його кількість та схильність до виходу на поверхню окатишів із подальшим спіканням у «друзи», що обмежує допустиму кількість твердого вуглецю в шихті.

Особливий науково-практичний інтерес становлять дослідження окислювально-відновних процесів в окатишах, отриманих із концентратів різного мінералогічного складу та основності, з використанням твердого палива різної реакційної здатності, а також аналіз кількості й складу розплаву, що утворюється за цих умов. Важливу роль відіграють і фізико-хімічні процеси окислення магнетиту: повне окислення за відсутності відновника забезпечує однорідну структуру, тоді як наявність неокисненого ядра призводить до утворення концентричних тріщин і зниження міцності окатишів.

Сучасні уявлення про гетерогенний процес окислення магнетиту в окатишах пов'язують його з послідовно-паралельним перебігом процесів масопереносу та хімічної реакції, включаючи зовнішню і внутрішню дифузію кисню, перенесення іонів заліза в рудних зернах та власне реакцію окислення. Сукупність цих явищ визначає кінетику процесу, який у більшості випадків має активаційний характер і чутливий до структури твердого тіла, температурного режиму, ступеня спікання та часткового оплавлення окатишів.

Математичне трактування процесу окислення залізорудних окатишів з урахуванням внутрішньо- та міжфазного масообміну формалізується у вигляді системи двох взаємопов'язаних диференціальних рівнянь, одне з яких описує кінетику окислення рудних зерен у локальному елементарному об'ємі окатиша, тоді як друге відображає процес дифузійного перенесення молекулярного кисню у міжзерновому поровому просторі. Зазначена система рівнянь є типовою для гетерофазних хіміко-технологічних реакцій у пористих сферичних тілах, видима швидкість перебігу яких визначається співвідношенням між хімічною реакційною здатністю та дифузійними обмеженнями, що кількісно описується критерієм Зельдовича—Тіле. Водночас у межах наведеного формалізму не враховано низку

суттєвих структурно-композиційних параметрів, зокрема діаметр окатиша, частку магнетиту, вміст флюсів, рівень основності, які визначально впливають на термодинаміку окиснення магнетиту в процесі високотемпературного випалення. За умов випалення офлюсованих окатишів з добавками твердого палива принципового значення набуває суперпозиція окислювальних і відновних реакцій, що одночасно реалізуються у товщі шару.

Математичні моделі процесів високотемпературного випалення окатишів достатньо широко представлені у зарубіжних наукових джерелах, у яких основну увагу приділено опису окислювального перетворення магнетитових окатишів у потоці газу-теплоносія. Водночас аналіз сучасних науково-технологічних напрямів удосконалення виробництва огрудкованої залізородної сировини з метою підвищення її металургійної ефективності в доменному виробництві, що розробляються в Україні та за її межами, свідчить про формування пріоритетного напрямку, пов'язаного з огрудкуванням залізовмісних шихт із введенням твердого палива. Реалізація такого підходу, як правило, приводить до формування вюститно-магнетитової мінералогічної структури агломерату та окатишів, яка, однак, з позицій розвитку газового відновлення у шахті доменної печі не забезпечує суттєвих переваг, оскільки відновлення вищих оксидів заліза відбувається переважно у верхніх зонах шахти.

У міру просування горнового газу вгору по шахті концентрація монооксиду вуглецю зменшується, внаслідок чого його відновний потенціал стає недостатнім для переходу вюститу в металеве залізо, тоді як здатність до відновлення магнетиту до вюститу зберігається. За таких умов формується зона, в якій залізовмісні компоненти практично повністю представлені у вигляді вюститу, і в якій процеси відновлення істотно сповільнюються або припиняються. Ця зона відома як «хімічно резервна», причому її протяжність суттєво варіює залежно від конструктивних і режимних параметрів доменної печі.

Одним із перспективних шляхів активізації відновних процесів у межах хімічно резервної зони є розвиток так званого комплексного відновлення, реалізація якого потребує застосування залізородних матеріалів, що містять твердий вуглець безпосередньо у своїй внутрішній структурі. На відміну від традиційного газового відновлення безвуглецевих матеріалів, яке має яскраво виражений топохімічний характер і обмежується приповерхневими шарами зерен, наявність твердого вуглецю всередині окатиша забезпечує регенерацію відновника *in situ* та інтенсифікує відновлення як вюститу, так і магнетиту у внутрішніх об'ємах матеріалу.

Експериментальні дослідження відновлюваності показали, що за температури близько 800 °С вплив залишкового вуглецю на швидкість відновлення є незначним, що пояснюється високою часткою залізосилікатних зв'язок у структурі окатишів. Активне залучення вуглецю до відновних реакцій спостерігається за температур понад 1000 °С, коли починає розвиватися комбіноване газо-твердофазне відновлення. Для умов доменної плавки принципово важливо забезпечити максимально повне відновлення залізородних матеріалів саме в зоні помірних температур. Установлено, що в інтервалі залишкового вмісту вуглецю 0,5–1,2 %

швидкість відновлення знижується, що значною мірою зумовлено особливостями технології отримання вуглецевмісних окатишів.

Окатиші з низьким вмістом вуглецю, як правило, характеризуються високим ступенем окисненості та пористості, що забезпечує їх підвищену відновлюваність, однак супроводжується низькою механічною міцністю як у холодному стані, так і в умовах відновно-теплової обробки. Натомість окатиші з залишковим вмістом вуглецю 0,8–1,2 %, отримані внаслідок інтенсивних окислювально-відновних процесів під час випалення, характеризуються значною часткою монооксиду заліза, локалізованого у важковідновлюваних залізистих силікатах, що зумовлює зниження кінетики відновлення за помірних температур. Інтенсифікація процесу відновлення відбувається лише за температур понад 1000 °С, коли активується комплексний механізм газо-термічного відновлення. Важливою додатковою перевагою присутності вуглецю в центральних зонах окатиша є зростання внутрішньої пористості внаслідок його окислення та усадки металевого заліза, що додатково полегшує масообмінні процеси.

У Національній металургійній академії України розроблено та апробовано технологію виробництва вуглецевмісних окатишів із залізрудних шихт із добавками твердого палива за умов окислювальної атмосфери, що включає стадію формування гранул із вуглецевмісної шихти та їх подальшу термічну обробку методом вакуумної агломерації. Лабораторні дослідження показали, що одним із визначальних технологічних параметрів окислювального випалення з метою збереження залишкового вуглецю є швидкість фільтрації газу-теплоносія, тісно пов'язана з вмістом палива в шихті. Водночас у попередніх роботах не було повною мірою враховано вплив температурних режимів сушіння, підігрівання, запалення та випалення, а також тривалості відповідних стадій на формування металургійних властивостей готового продукту.

Подальші дослідження окислювально-відновних процесів у рудновугільних окатишах засвідчили, що для стабільного перебігу термічної обробки в окислювальній атмосфері без утворення спеків і з одночасним збереженням залишкового вуглецю необхідною є наявність певного мінімального розміру частинок твердого палива. Промислові випробування, вперше реалізовані на дослідній фабриці грудкування Центрального ГЗК, а згодом на низці вітчизняних підприємств, підтвердили технологічну доцільність застосування таких окатишів у доменній плавці та їх позитивний вплив на продуктивність печей і зниження питомої витрати коксу.

Разом з тим встановлено, що збільшення вмісту та крупності твердого палива в структурі окатишів супроводжується істотним зниженням їх механічної міцності, зумовленим як заміщенням частини спекової зв'язки паливними включеннями, так і зростанням пористості внаслідок хімічної взаємодії вуглецю з оксидами заліза. Одним із перспективних напрямів мінімізації цих негативних ефектів є пасивація вуглецю з метою зниження його хімічної активності при збереженні в структурі окатишів.

Отже, подальший розвиток технологій отримання залізрудних вуглецевмісних окатишів і брикетів, зокрема за рахунок двостадійного грудкування

або брикетування з попереднім відновленням вищих оксидів заліза до вюститу, відкриває широкі можливості для формування матеріалів з наперед заданими високотемпературними та відновними властивостями. Застосування таких матеріалів у доменній плавці потенційно забезпечує підвищення продуктивності доменних печей та зниження питомих витрат коксу, що визначає їх значний науковий і практичний інтерес.

Результати розрахункових досліджень свідчать, що за умов експлуатації доменної печі на шихті, сформованій виключно з брикетів, при використанні атмосферного дуття можливе зростання продуктивності агрегату більш ніж на 35%, а також зниження питомої витрати коксу щонайменше на 20% порівняно з режимом роботи на комбінованому дутті із шихтою, що містить 70% офлюсованого агломерату та 30% окислених окатишів, виготовлених з ідентичних залізорудних концентратів. Наявність твердого вуглецю в об'ємі брикетів зумовлює формування підвищеного відновного потенціалу безпосередньо всередині окремої частинки, що, у свою чергу, забезпечує інтенсифікацію відновних реакцій по всьому її об'єму, а не лише в приповерхневих зонах.

Формування структурно-фазового стану залізорудних огрудкованих матеріалів визначається хімічним складом і фізико-хімічними властивостями вихідних компонентів шихти, які обумовлюють перебіг твердотільних реакцій, процеси зародження рідкої фази, а також її кількість і реологічні характеристики. Керуючи зазначеними параметрами, можливо цілеспрямовано формувати матеріали з різними типами мікро- та макроструктури і, відповідно, з різним комплексом металургійних властивостей. Дослідження процесів спікання при окислювальному випаленні офлюсованих залізорудних шихт показали, що за умов нагріву первинними продуктами взаємодії незалежно від початкової стехіометрії системи є ферити кальцію. При випаленні таких шихт в інертному газовому середовищі паралельно утворюються силікати та ферити кальцію, причому основна маса залізо- та кальцієвмісних силікатів перебуває у формі твердих розчинів типу $\text{CaSiO}_3\text{--FeSiO}_3$, тоді як ферити кальцію можуть бути присутні як у чистому вигляді, так і у вигляді твердих розчинів змінного складу на основі $\text{CaO}\cdot(\text{FeO})\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Перехід до відновної атмосфери під час термічної обробки супроводжується зменшенням кількості феритів кальцію в індивідуальному вигляді та зростанням концентрації складних твердих розчинів типу $\text{CaO}\cdot(\text{FeO})\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. З урахуванням відносно низьких температур плавлення евтектик на основі феритів кальцію, потрібних феритів і відповідних твердих розчинів, формування первинного розплаву стає можливим уже в інтервалі 1150–1180 °С. Саме кількість цього розплаву та його фізико-хімічні властивості, зокрема в'язкість і поверхневий натяг, значною мірою визначають високотемпературні та загальні металургійні характеристики окатишів.

Для повного засвоєння флюсуючих компонентів у процесі огрудкування необхідним є їх переведення у твердофазні сполуки. Розчинення діоксиду кремнію в первинному розплаві супроводжується підвищенням концентрації оксидів кальцію та магнію. Водночас аналіз діаграми стану системи $\text{FeO--CaO--MgO--SiO}_2$

свідчить про наявність декількох областей насичення, причому в реальних умовах термічної обробки рівноважний стан, як правило, не досягається внаслідок утворення тугоплавких проміжних фаз, що уповільнюють процеси розчинення. Інтенсифікація взаємодії між рідкою та твердою фазами може бути досягнута шляхом покращення просочення насипної маси шихти розплавом, ефективність якого визначається змочуваністю та в'язкістю рідкої фази.

Аналіз сучасного стану розробок у галузі виробництва металізованої залізорудної сировини показує, що технології отримання заліза з рудних матеріалів без застосування класичного доменного процесу відомі людству понад дві з половиною тисячі років. Історично сформувалися два основні напрями: отримання твердого (губчастого) заліза та безпосереднє виробництво рідкого металу. Актуальність розвитку цих технологій обумовлена як зростаючим дефіцитом коксівного вугілля і коксу, так і необхідністю одержання первинного, малозабрудненого домішками заліза.

Починаючи з 1930-х років XX століття, активно розвивалися процеси отримання губчастого заліза у тигельних, шахтних і обертових печах із використанням вугілля як відновника, а згодом — газові процеси у стаціонарних ретортах і реакторах киплячого шару. На сучасному етапі промислового розвитку домінуючими стали процеси Midrex і HYL, які забезпечують основну частку світового виробництва заліза прямого відновлення. Світовий ринок губчастого заліза становить близько 10% ринку металобрухту та близько 7% ринку передільного чавуну, що підкреслює його значення як стратегічного заміника лому у сталеплавильних процесах, зокрема в електродугових печах.

Паралельно з цим упродовж другої половини XX століття інтенсивно розвивалися процеси рідкофазного відновлення заліза, які базуються на дво- або одностадійних схемах із поєднанням стадій відновлення та плавлення в одному агрегаті. Попри значну кількість експериментальних і напівпромислових розробок, єдиним комерційно успішним процесом, що використовує вугілля без застосування коксу, на сьогодні залишається процес COREX. Його принципова особливість полягає у відновленні залізорудної сировини в шахтному реакторі газом, що генерується у плавильному газифікаторі, з утворенням значного надлишку енергії, яка може бути використана для суміжних технологічних процесів.

Таким чином, узагальнення сучасного науково-технічного досвіду свідчить, що поєднання технологій огрудкування з введенням твердого вуглецю та використанням металізованої сировини створює передумови для істотного підвищення енергоефективності доменного та позадоменного виробництва заліза, зниження питомих витрат коксу та формування більш стабільних і керованих металургійних процесів.

Результати розрахунково-аналітичних досліджень переконливо засвідчили, що за умов функціонування доменної печі на шихті, сформованій виключно з брикетованої залізорудної сировини, при використанні атмосферного дуття досягається істотна інтенсифікація доменного процесу, яка проявляється у зростанні продуктивності агрегату більш ніж на 35 % одночасно зі зниженням питомої витрати коксу щонайменше на 20 % у порівнянні з режимами роботи на

комбінованому дутті та шихті, що включає 70 % офлюсованого агломерату і 30 % окислених окатишів, виготовлених із ідентичних залізорудних концентратів. Наявність твердого вуглецю у складі брикетів сприяє формуванню підвищеного відновного потенціалу безпосередньо у внутрішньому об'ємі огрудкованого матеріалу, що, у свою чергу, зумовлює інтенсивний перебіг відновних реакцій по всій товщині брикета та підвищує кінетичну ефективність процесу відновлення.

Формування мікро- та макроструктурних характеристик залізорудних огрудкованих матеріалів визначається сукупною дією хімічного складу і фізико-хімічних властивостей вихідних компонентів шихти, які контролюють перебіг твердофазних реакцій, механізми утворення рідкої фази та її реологічні характеристики. Цілеспрямоване варіювання зазначених параметрів дозволяє отримувати огрудковані продукти з різними структурними типами, що безпосередньо корелюють із комплексом їх металургійних властивостей. Дослідження процесів спікання офлюсованих залізорудних шихт в умовах окислювального випалення встановили, що первинними фазами, які формуються при нагріванні, незалежно від початкової стехіометрії системи, є кальцієві ферити. За випалення в інертному середовищі відбувається одночасне утворення феритів і силікатів кальцію та заліза, при цьому основна маса силікатної фази перебуває у вигляді твердих розчинів системи $\text{CaSiO}_3\text{--FeSiO}_3$, тоді як ферити кальцію представлені як у чистому вигляді, так і у формі твердих розчинів змінного складу на основі $\text{CaO--FeO--Fe}_2\text{O}_3$.

В умовах відновної атмосфери спостерігається зменшення частки індивідуальних феритних фаз із одночасним зростанням концентрації твердих розчинів типу $\text{CaO(FeO)Fe}_2\text{O}_3$. З урахуванням порівняно низьких температур плавлення евтектик на основі кальцієвих і потрійних феритів, а також відповідних твердих розчинів, утворення первинного розплаву є термодинамічно можливим уже в інтервалі 1150–1180 °С. Кількісні параметри та фізико-хімічні характеристики цього розплаву, зокрема в'язкість, поверхневий натяг і змочувальна здатність, відіграють визначальну роль у формуванні металургійних властивостей огрудкованих матеріалів.

Для забезпечення повноцінного засвоєння флюсів у процесах огрудкування необхідним є їх переведення у твердофазні сполуки. При розчиненні діоксиду кремнію у первинному розплаві відбувається збагачення рідкої фази оксидами кальцію і магнію, при цьому система $\text{FeO--CaO--MgO--SiO}_2$ характеризується наявністю кількох областей насичення. У реальних умовах термічної обробки офлюсованих залізорудних матеріалів рівноважний стан у зазначеній системі, як правило, не досягається, що зумовлено утворенням тугоплавких проміжних фаз, які інгібують процеси розчинення. Інтенсифікація взаємодії між розплавом і твердими компонентами шихти може бути досягнута шляхом підвищення ступеня просочування насипної маси розплавом, що, у свою чергу, визначається змочуваністю і реологічними властивостями рідкої фази.

Аналіз еволюції технологій отримання металізованої сировини свідчить, що альтернативні доменній технології процеси відновлення заліза з рудних матеріалів

мають багатовікову історію розвитку. Вони охоплюють як твердофазні методи одержання губчастого заліза, так і рідкофазні способи виплавки металу. Інтенсифікація розробок у цьому напрямі була зумовлена дефіцитом коксівного палива, необхідністю отримання первинного, хімічно чистого заліза та посиленням екологічних обмежень. Упродовж XX століття сформувався широкий спектр технологічних схем прямого відновлення, серед яких провідне промислове значення набули процеси Midrex і HYL, що базуються на використанні природного газу.

Паралельно здійснювався розвиток процесів рідкофазного відновлення з використанням вугілля, серед яких особливе місце займає технологія COREX, що поєднує шахтне відновлення руди з плавленням у газифікаторі та характеризується підвищеним енергетичним потенціалом за рахунок використання відхідного газу. Подальше вдосконалення концепції допалювання відновних газів привело до створення процесів типу KSG і Hismelt, у яких значна частина теплової енергії повертається в металеву ванну за рахунок інтенсивного теплообміну між газовою фазою, краплями металу та шлаку.

Розробка альтернативних схем, зокрема процесів DIOS, AISI, CCF та низки гібридних технологій, засвідчила можливість одностадійного високотемпературного відновлення і плавлення залізорудної сировини з концентрацією основних енергетичних витрат в одному агрегаті. У сучасних умовах підвищений інтерес до таких процесів зумовлений очікуваним дефіцитом коксу, необхідністю скорочення екологічного навантаження та зростанням ролі електросталеплавильних технологій, що стимулює попит на залізо прямого відновлення як високоякісний замінник металобрухту.

Узагальнення наявних науково-технічних напрацювань дозволяє дійти висновку, що підвищення ефективності роботи доменних печей і суміжних металургійних агрегатів потребує створення нового покоління огрудкованих залізорудних матеріалів з регульованими структурно-фазовими характеристиками та заданим комплексом металургійних властивостей. Подальші дослідження у цьому напрямі мають бути спрямовані на наукове обґрунтування критеріїв оцінки ефективності використання огрудкованої сировини, оптимізацію вмісту твердого вуглецю та режимів окислювально-відновної термічної обробки, вивчення механізмів формування міцності після повторного нагрівання, а також на дослідження властивостей металізованих окатишів, отриманих у поєднаних процесах металізації та спікання, з метою їх раціонального використання в перспективних металургійних технологіях.

2. РОЗВИТОК І ПОГЛИБЛЕННЯ НАУКОВИХ ЗАСАД ПОКРАЩЕННЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЛІЗОРУДНИХ МАТЕРІАЛІВ У ПРОЦЕСАХ ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ВИПАЛЕННЯ.

2.1. Аналіз факторів зниження міцності та механічної стабільності окатишів у ході окислювального випалення

Сирі окатиші, сформовані на основі залізорудних концентратів, являють собою складну багатофазну дисперсну систему, у структурі якої одночасно співіснують тверда мінеральна матриця, рідка фаза капілярно зв'язаної та адсорбованої вологи, а також газова компонента, локалізована в системі міжзернових і внутрішньопорових порожнин. За такої структурно-фазової організації зазначені агломерати не можуть бути однозначно віднесені ані до класу типових капілярно-пористих матеріалів, ані до групи колоїдно-капілярно-пористих тіл з різним ступенем колоїдизації дисперсної фази, а займають проміжне, перехідне положення між цими граничними випадками.

У разі наявності в об'ємі окатиша достатньої кількості ультрадисперсних колоїдних частинок, здатних у процесі сушіння зазнавати твердіння з формуванням просторово розвиненої системи міжчастинкових контактів і цементуючих перемичок, аналогічних за своєю природою структуроутворювальним зв'язкам у будівельних розчинах, відбувається суттєве зростання механічної міцності сформованих гранул. Особливо виражений ефект спостерігається при введенні колоїдної фази у вигляді бентонітових добавок, що зумовлює інтенсифікацію адгезійних взаємодій у міжзерновому просторі та, як наслідок, підвищення опору окатишів руйнуванню під дією зовнішніх навантажень.

Окатиш доцільно вважати технологічно підготовленим до подальшої високотемпературної термічної обробки у випадку, коли масова частка вологи у верхній третині його товщини асимптотично наближається до рівноважного значення, що встановлюється за даних умов тепло- та масообміну з навколишнім газовим середовищем.

Видалення залишкової гігроскопічно зв'язаної вологи із шару окатишів описується як нестационарний процес тепломасообміну, інтенсивність якого визначається сукупною дією прихованої теплоти випаровування води, просторового розподілу вологості в тілі гранул, температури фазового переходу, густини сухого матеріалу, пористості шару, температурного поля газового теплоносія та ефективності тепловіддачі між газом і твердою фазою.

За наявності вологи в окатишах вважається, що практично весь тепловий потік, який підводиться до системи, витрачається на здійснення фазового переходу води з рідкого стану в пароподібний, унаслідок чого температура твердої фази стабілізується поблизу температури кипіння води за нормального тиску. У цьому

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.02.МХ			
Зм	Анк	№	Підпис	Дат	~	Лімен	АнкVII	АнкVIII
Розробл	Мантяженко				РОЗВИТОК І ПОГЛИБЛЕННЯ НАУКОВИХ ЗАСАД ПОКРАЩЕННЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ		1	14
Перевір	Плотніков					МТ-22-1		
Н	Плотніков							
Затвер	Бабошко							

режимі тепловий стан окатишів практично не змінюється, а динаміка процесу визначається винятково швидкістю випаровування вологи.

Після повного вилучення вологи подальше зростання температури окатишів визначається тепловим балансом між кількістю теплоти, що передається від газового потоку, та сумарними тепловими ефектами хімічних реакцій, які перебігають у шарі матеріалу. До таких реакцій належать екзотермічне окислення магнетиту, ендотермічний термічний розклад карбонатів кальцію, а також тепловиділення, зумовлене реакціями окислення вуглецю. Швидкість підвищення температури гранул у кожній точці шару визначається їх теплоємністю, інтенсивністю конвективного теплообміну з газовою фазою та локальною питомою потужністю теплових ефектів зазначених реакцій.

Інтенсивність теплопередачі від газового потоку до поверхні окатишів кількісно характеризується об'ємним коефіцієнтом тепловіддачі, величина якого встановлюється з урахуванням гідродинамічних умов фільтрації газу крізь шар, його фізичних властивостей, температури та структурних параметрів шару матеріалу.

Тепловий стан газової фази, що рухається крізь шар окатишів, визначається співвідношенням між конвективним переносом енергії вздовж висоти шару, теплообміном із твердою фазою та зміною внутрішньої енергії газу. На розподіл температури газу істотно впливають його густина, об'ємна теплоємність, швидкість фільтрації та геометричні характеристики шару.

У зоні попереднього підігрівання температура газового теплоносія поступово зростає до рівня приблизно 1000–1100 °С. Саме в цьому температурному інтервалі, переважно у верхніх горизонтах шару, практично завершується дегідратація гідратних сполук, істотно інтенсифікуються процеси декарбонізації вапняку та доломіту, що вводяться до складу шихти як флюсуючі компоненти, а також активізується окислення магнетиту.

Швидкість і глибина перебігу реакції окислення магнетиту визначаються температурою газового середовища, парціальним тиском кисню та швидкістю нагрівання матеріалу. За умов реалізації окислювальної технології виробництва окатишів об'ємна частка кисню в теплоносії досягає 10–15 %, що істотно перевищує його рівноважний вміст для відповідної гетерогенної реакції та забезпечує як термодинамічну можливість, так і високу кінетичну інтенсивність перетворення магнетиту на гематит.

У зв'язку з цим при термічній обробці магнетитових окатишів процес окислення магнетиту є однією з домінантних складових загального теплового балансу системи та відіграє визначальну роль у формуванні температурного режиму випалення, а також у становленні кінцевих фізико-механічних властивостей готового продукту.

2.2. Фізико-хімічні закономірності процесу фазового перетворення магнетиту в гематит

У кристалохімічній структурі магнетиту катіони заліза локалізуються у двадцяти чотирьох координаційних позиціях, з яких шістнадцять відповідають

октаедричному, а вісім — тетраедричному оточенню кисневими аніонами. Водночас реальний просторовий розподіл двовалентних і тривалентних іонів заліза між зазначеними підґратками до теперішнього часу не має однозначного експериментального підтвердження і залишається предметом наукових дискусій. Така конфігурація катіонної підсистеми є термодинамічно стабільною переважно за температур, нижчих за 1075 °С, за яких відхилення від стехіометричного складу є незначними. У разі перевищення цього температурного порогу в кристалічній решітці ініціюється формування дефектної структури, зумовленої неповним заповненням октаедричних позицій катіонами заліза. При цьому тип ґратки зберігається, а температурна еволюція матеріалу проявляється головним чином у зміні числових значень параметрів елементарної комірки.

Окиснювальна трансформація магнетиту у гематит є екзотермічним процесом, у ході якого магнетит взаємодіє з молекулярним киснем з утворенням тривалентного оксиду заліза та виділенням значної кількості теплоти. Продукт реакції може реалізовуватися у двох поліморфних модифікаціях: кубічній γ -формі, відомій як маггеміт, що є стабільною за температур нижче приблизно 300 °С, та ромбодричній α -формі, або гематиті, кристалічна структура якої відповідає типу корунду.

Окиснення магнетиту має стадійний характер і відбувається послідовно через утворення проміжної маггемітової фази з подальшим її перетворенням у гематит. Висока кінетична доступність цього переходу зумовлена тим, що процес не супроводжується повною реконструкцією кристалічної решітки, а обмежується лише незначною перебудовою міжатомних відстаней і зменшенням параметра ґратки. Маггеміт зберігає спінельний тип структури, проте характеризується зниженням відношення кількості катіонів до аніонів кисню порівняно з ідеальною шпінеллю.

Перехід магнетиту у тривалентний оксид заліза супроводжується помітним збільшенням об'єму кристалічної фази, тоді як подальша трансформація маггеміту в гематит, навпаки, призводить до об'ємної усадки. Завершальна стадія супроводжується докорінною перебудовою просторової організації кристалічної решітки до структури корундового типу.

Формування гематиту може реалізовуватися через виникнення перехідного шару зі збереженням спінельної конфігурації, збагаченої киснем, у якому частина катіонних позицій заліза залишається незайнятою. Зростання концентрації таких вакансій призводить до формування дефектної та термодинамічно менш стабільної структури, що полегшує подальший перехід у гематитову фазу. Навпаки, зменшення кількості вакансій унаслідок їх заповнення іонами заліза сприяє реконструкції магнетитоподібної структури.

Подібність кристалічних решіток магнетиту та маггеміту зумовлює можливість утворення між ними твердих розчинів за незначного збагачення системи киснем, що забезпечує поступовий характер фазової трансформації в напрямі гематиту.

Термодинамічно окиснення магнетиту можливе навіть за кімнатної температури, однак за температур нижче приблизно 150–200 °С його перебіг

істотно сповільнюється через низьку швидкість перебудови кристалічної решітки проміжної фази у стабільну гематитову модифікацію. Перші експериментально фіксовані ознаки процесу з'являються саме в цьому температурному інтервалі, тоді як інтенсивне окиснення спостерігається лише за нагрівання до близько 400 °С. За температур понад 600 °С швидкість реакції різко зростає, а при наближенні до 1000 °С повне перетворення магнетиту в гематит відбувається протягом кількох хвилин. Температура початку реакції та її гранична глибина істотно залежать від мінералогічного складу руди, наявності домішкових компонентів і дисперсності зерен.

Окиснення магнетиту є поверхнево-контрольованим процесом, що реалізується переважно на зовнішній поверхні оксидної фази, де адсорбовані молекули кисню зазнають іонізації та вступають у взаємодію з катіонами заліза. У результаті відбувається перехід частини двовалентних іонів заліза в тривалентний стан із супутнім виділенням електронів, тоді як кисень перетворюється на двозарядні аніони.

Подальше формування шару гематиту зумовлюється процесами перенесення заряду та маси в твердому тілі. Найбільш рухомими частинками в кристалічній решітці оксидів заліза є катіони заліза, тоді як дифузія кисню істотно утруднена через значне збільшення радіуса частинок при їх іонізації та необхідність тимчасової нейтралізації заряду під час міграції між вузлами решітки. Унаслідок цього утворення гематиту відбувається переважно за рахунок проникнення кисневих аніонів від поверхні зерна в напрямі до його центра, тоді як положення катіонів заліза на межі між магнетитом і гематитом залишається майже незмінним.

На міжфазній межі відбувається поступове зменшення частки магнетиту та накопичення гематиту з одночасним вивільненням електронів, які дифундують до зовнішньої поверхні частинки та каталізують подальшу іонізацію молекулярного кисню з газової фази. Таким чином формується замкнений електронно-іонний механізм росту шару нової фази.

Процес окиснення ініціюється індукційним періодом, пов'язаним з утворенням зародків кристалів гематиту на енергетично сприятливих ділянках поверхні, орієнтованих у певних кристалографічних напрямках. Подальший ріст новоутвореної фази в напрямі до центру зерна відбувається одночасно в різних кристалографічних напрямках, що супроводжується збільшенням площі контакту між фазами та прискоренням реакції. Після формування суцільного гематитового шару швидкість процесу зменшується внаслідок скорочення активної поверхні та зростання дифузійного опору, який створює шар продуктів реакції.

Кінетика окиснення магнетиту підпорядковується закону діючих мас і визначається різницею між швидкостями прямої реакції взаємодії магнетиту з киснем та зворотного процесу відновлення. Константа швидкості має експоненційну температурну залежність типу Арреніуса і визначається енергією активації процесу та абсолютною температурою. Рушійною силою реакції є відхилення концентрації кисню біля реакційної поверхні від її рівноважного значення, тоді як інтенсивність процесу пропорційна площі міжфазного контакту.

Оскільки окиснення магнетиту належить до гетерогенних процесів, локалізованих на поверхні твердої фази, підведення кисню до реакційної зони здійснюється шляхом молекулярної дифузії крізь приконтатний газовий шар і крізь пористий шар продуктів окиснення. Масоперенесення в цих умовах визначається градієнтом концентрації кисню і підпорядковується фундаментальним законам дифузії Фіка: перший з них встановлює пропорційність густини дифузійного потоку величині концентраційного градієнта, тоді як другий описує еволюцію розподілу концентрації в просторі та часі у нестационарному режимі.

2.3. Дослідження кінетичних характеристик процесу окиснення залізорудних окатишів в ізотермічних умовах

Дослідження закономірностей перебігу окиснювальної трансформації магнетиту в залізорудних концентратах, що характеризуються варіативністю хімічного складу та дисперсно-структурних параметрів, становить значний теоретичний і прикладний інтерес з огляду на його визначальний вплив на формування фазово-мінералогічної структури випалених окатишів. Це зумовлено тим, що гематит, який утворюється внаслідок окиснення магнетиту, безпосередньо залучається до комплексу процесів твердофазного та реакційно-дифузійного спікання, включно з рекристалізацією його зерен, перебудовою кристалічної ґратки та утворенням нових мінеральних фаз у результаті взаємодії з оксидами пустої породи та флюсуючими компонентами.

В умовах окиснювального термічного режиму, зокрема при переробці офлюсованих концентратів, у мікроструктурі матеріалу формується комплекс кальцієвмісних феритів, до якого належать однокальцієві, двокальцієві та багатокальцієві феритні фази, а також силікатні сполуки типу монтічеліту та кальцієвмісних піроксенів, зокрема геденбергіту. Водночас присутність у шихті твердого вуглецевого палива істотно ускладнює процес мінералоутворення, оскільки за умов його неповного згоряння формується локально відновлювальна газова атмосфера, що сприяє стабілізації оксиду двовалентного заліза та синтезу феросилікатів, зокрема фаяліту, а також залізо-кальцієвих олівінів. До зазначених кристалічних фаз зазвичай прилягає аморфізований, швидко застиглий шлаковий прошарок, хімічний склад і структура якого визначаються просторовою неоднорідністю розподілу компонентів та локальними температурними максимумами під час випалу. Поряд із цим у матеріалі можуть частково зберігатися залишки первинних мінералів шихти, насамперед кварцу та негашеного вапна, що не вступили у реакційну взаємодію.

Експериментальне вивчення кінетики окиснення здійснювали на окатишах, сформованих із магнетитових концентратів, фізико-хімічні характеристики яких систематизовано у відповідних аналітичних таблицях 2.1-2.2. Досліджувані зразки істотно різнилися за масовою часткою заліза та кремнезему, а також за параметрами питомої поверхні й вмістом тонкодисперсної фракції з розміром частинок менш як кілька сотих міліметра, що зумовлює відмінності в реакційній здатності матеріалу та інтенсивності дифузійних процесів.

Із зазначених концентратів було сформовано окатиші діаметром у межах приблизно одного сантиметра, які піддавали термічній обробці в умовах контрольованої подачі газового теплоносія на термогравіметричній установці. Як окиснювальне середовище використовували повітря з варійованою об'ємною часткою кисню, що охоплювала як значення, близькі до атмосферних, так і істотно знижені концентрації. Витрату газу змінювали в широкому інтервалі, забезпечуючи різні режими масо- і теплопереносу в поровому просторі окатишів. Додатково варіювали температуру випалу в діапазоні від середніх до високих значень, а також гранулометричний склад вихідного концентрату.

Кількісну міру ступеня окислення визначали шляхом співвідношення експериментально зафіксованого приросту маси окатиша до теоретично розрахованої кількості кисню, необхідної для повного переведення магнетиту у гематит. Отримані експериментальні залежності, представлені у відповідних графічних матеріалах рис. 2.1-2.2, переконливо свідчать про те, що зменшення витрати газового теплоносія, зниження парціального тиску кисню, зменшення температури процесу та зростання частки крупнозернистих фракцій у концентраті призводять до істотного уповільнення швидкості окиснення магнетиту в об'ємі окатишів.

Таким чином, кінетика фазового перетворення магнетиту визначається сукупною дією газодинамічних, термічних і структурно-дисперсних факторів, а оптимізація цих параметрів є необхідною передумовою керованого формування мінералогічної структури та підвищення фізико-механічних характеристик готових залізрудних окатишів.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад магнетитових концентратів

№ п. п	Fe _{об.}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	P	S	Mn	Na ₂ O	K ₂ O	ПП П
1	66,4	22,45	69,60	0,2	0,43	5,53	0,014	0,016	0,14	0,01	0,02	1,58
2	69,9	22,50	76,1	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-
3	64,6	23,20	68,28	0,2	0,15	6,3	0,01	0,015	0,03	0,015	0,02	1,78

Перші сліди окислення природного магнетиту спостерігаються при температурі 150-200°C. Але тільки при температурі близько 400°C окислення стає очевидним (рис.2.1-2.3). Проте вже на початкових стадіях процесу позначаються відмінності у властивостях концентратів.

Таблиця 2.2 – Фізична характеристика магнетитових концентратів

№ п/п	Минералогічний тип	Питома поверхня см ² /Г	-0,149мм, %	-0,105мм, %	-0,074мм, %	-0,053мм, %	- 0,044мм, %
1	магнетит	1680	99,5	98,5	96,0	91,0	83,4
2	магнетит	1600	-	-	-	-	93,0
3	магнетит	1755	98,5	94,0	87,0	77,0	71,0

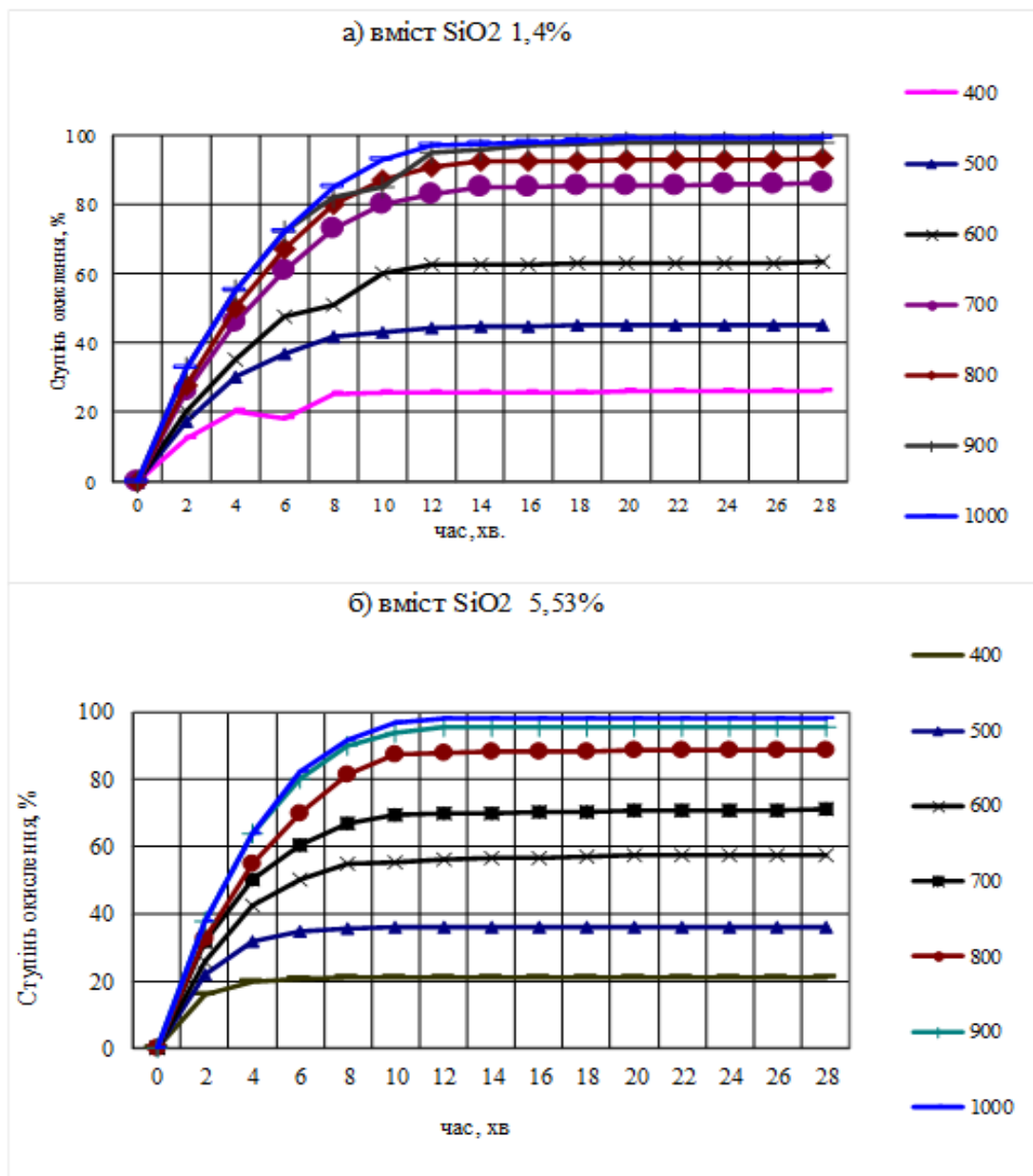
Виявлені відмінності у швидкості перебігу процесу окиснення безпосередньо корелюють із ступенем попередньої окисненості магнетиту як термодинамічно та структурно нерівноважної фази. Чим більшою є міра відхилення молярного співвідношення між катіонами заліза та аніонами кисню в кристалічній ґратці магнетиту від стехіометрично ідеального значення, тим вищою виявляється його реакційна здатність і, відповідно, інтенсивність окиснювального перетворення. У цьому контексті показник окисненості магнетиту може розглядатися як інтегральна характеристика дефектності його кристалічної структури, зумовленої наявністю вакансій у катіонній підґратці, міжвузлових атомів та інших точкових і протяжних дефектів, які істотно підвищують хімічну активність твердої фази та її схильність до гетерогенних окисно-відновних реакцій.

Окиснювальна трансформація магнетиту реалізується за послідовним двостадійним механізмом. На першому етапі поряд із вихідною фазою формується ізоструктурний феромагнітний маггеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), який зберігає спінельну будову та характеризується високою концентрацією вакансій у катіонній підґратці. На другому етапі, у міру зростання температури, маггеміт зазнає поліморфного перетворення з утворенням термодинамічно більш стабільної парамагнітної гексагональної модифікації — гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Останній зберігає структурну стійкість у температурному інтервалі до приблизно 1370–1400 °С, тоді як подальше підвищення температури зумовлює його часткову термічну дисоціацію з регенерацією магнетитової фази.

З мікроструктурної та фазово-рівноважної точок зору механізм окиснення магнетиту може бути інтерпретований як процес формування та еволюції твердих розчинів змінного складу. На відносно низькотемпературній стадії утворений маггеміт ізоморфно вбудовується в кристалічну ґратку магнетиту, формуючи безперервний ряд твердих розчинів, у межах якого відбувається поступове зростання частки окисненої компоненти. Із підвищенням температури маггеміт трансформується в гематит, який, у свою чергу, певною мірою розчиняється в залишковій маггемітовій матриці.

За температур, що перевищують приблизно 600 °С, коли кінетика окиснення суттєво інтенсифікується, перевищення межі розчинності гематиту в магнетитовій

або маггемітовій фазі призводить до виділення самостійної гематитової фази у вигляді окремих кристалічних зародків. Подальше підвищення температури понад 800 °С спричиняє практично повне фазове перетворення вихідного магнетиту та проміжного маггеміту на гематит, що супроводжується істотною перебудовою кристалічної структури та зміною магнітних і фізико-механічних властивостей матеріалу.



Мал. 2.1. Кінетика окислення неофлюсованих залізорудних окатишів, отриманих з концентратів з різним змістом кремнезему.

В процесі окислювального випалення залізорудні офлюсовані окатиші повинні пройти стадію окислення перед високотемпературною обробкою. Завершення цієї реакції дозволяє зменшити витрату теплоти на процес випалення і підвищити

міцність окатишів за рахунок рівномірної структури за усім обсягом. Для цього роблять плавний нагрів окатишів до формування кінцевої структури випалення. Швидкість нагріву має бути така, щоб до досягнення температур рідкофазного спікання процес окислення повністю закінчився. Оскільки при реагуванні кисню з оксидом заліза кисень зникає з газової фази, то повинен виникати вязкостний потік повітря всередину окатиша по макропорах під дією градієнта тисків. Але в реальних умовах випалення його величиною можна нехтувати з двох причин. По-перше, опір вязкостному потоку по тонких порах продукту досить великий, що повинне вимагати дуже високого градієнта концентрацій і, по-друге, в реакційній зоні із-за екзотермічної реакції відбувається різкий підйом температури газу і, як наслідок, підвищення його тиску, що зменшує і може навіть компенсувати повністю градієнт концентрацій кисню.

Швидкість окислення окатишів залежить від його складу, вмісту кисню в газовій фазі і її витрати, радіусу зразка, температури. Експериментальні дослідження кінетики окислення окатишів в ізотермічному режимі підтвердили висновки про вплив цих параметрів. У промислових агрегатах при термообробці офлюсованих окатишів змінюється швидкість їх нагріву, одночасно можливе протікання реакцій окислення і дисоціації вапняку, що, очевидно, впливає на міру окислення окатишів і їх міцність.

Для дослідження застосовували окатиші діаметром 15-16мм, отримані з шихтових матеріалів фабрики грудкування Центрального Гока.

Кількісні характеристики елементного та оксидного складу вихідних матеріалів узагальнено та подано в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Хімічний склад шихтових матеріалів

Шихтовые материалы	Зміст %, %							
	Feоб.	Fe2O3	FeO	SiO2	CaO	MgO	Al2O3	ППП
Концентрат магнетитовый	67,70	65,5	28,07	4,89	0,10	0,38	-	1,06
Вапняк	0,34	0,24	0,22	1,9	43,38	8,76	0.4	45,1
Бентоніт	4,28	5,55	0,51	61,64	5,00	4,00	15,90	7,40

Окатиші з показником основності 0,7 формували із застосуванням тарілчастого гранулятора лабораторного типу діаметром 1,0 м, після чого піддавали попередньому сушінню з метою стабілізації їх вологофізичних характеристик та мінімізації впливу капілярно-зв'язаних водних фаз на перебіг подальших термічних перетворень. Термічну обробку гранул здійснювали відповідно до заздалегідь регламентованих температурно-часових програм на термогравіметричному комплексі, до складу якого входили силітова електропіч, високочастотний регулятор температурного режиму, реакційна кварцова трубка, а також

вимірювально-реєстраційна система, представлена потенціометричними каналами фіксації змін маси та електронним перетворювачем типу Е2Д1.

Кількісну оцінку вмісту монооксиду заліза здійснювали методами хімічного аналізу, тоді як механічну міцність окатишів визначали шляхом випробувань на опір одновісному стисканню із подальшою реєстрацією граничного навантаження руйнування.

У межах експериментальної програми систематично варіювали ключові параметри неізотермічного нагріву, а саме: швидкість підвищення температури (50, 100, 150 та 200 °С·год⁻¹), граничні температурні інтервали (від початкового стану до 1250, 1300 та 1350 °С відповідно), а також тривалість ізотермічної витримки при максимальній температурі, що становила 0,5 і 10 хвилин у повітряному середовищі. Ступінь окислення та ступінь дисоціації карбонатної складової визначали на підставі аналізу втрати маси внаслідок виділення СО₂ та приросту маси, зумовленого поглинанням кисню, з нормуванням відповідно на теоретично можливу кількість діоксиду вуглецю при повній дисоціації кальциту та на стехіометрично необхідну кількість кисню для повного окислення FeO до вищих оксидів заліза.

Встановлено, що під час випалу офлюсованих окатишів, починаючи з температурного рівня близько 750 °С, процеси окислення магнетитової фази та термічної дисоціації карбонату кальцію розгортаються практично синхронно, формуючи складний сукупний кінетичний режим. Розрахункові оцінки свідчать, що експериментально зафіксована втрата маси, обумовлена декарбонізацією, є на 10–35 % меншою за теоретично очікувану, що інтерпретується як наслідок накладання двох паралельних процесів — екзотермічного окислення та ендотермічної дисоціації кальциту. За таких умов початковий рівень розвитку реакцій окислення до моменту інтенсифікації декарбонізації істотно визначає загальну тривалість та ступінь завершеності обох процесів, тоді як сама міра окисненості в ендотермічній області температур виявляється високочутливою до швидкості нагріву.

Результати кількісного аналізу кінетики окислення та декарбонізації узагальнено на рис. 2.6 та в додатку А. Так, за швидкості нагріву 50 °С·год⁻¹ активізація масообмінних процесів спостерігається вже в інтервалі 350–400 °С. Окислення магнетиту прогресує до температур 650–700 °С і надалі істотно сповільнюється у зв'язку з розгортанням реакцій термічного розкладу СаСО₃, досягаючи сумарного ступеня близько 70 %. Декарбонізація за цих умов ініціюється в області 650–700 °С та практично завершується при 1000 °С зі ступенем 92,3 %. Подальше підвищення температури випалу до 1350 °С і введення ізотермічної витримки не спричиняють помітного зростання ступеня окислення.

За інтенсивнішого режиму нагріву (100 °С·год⁻¹) ступінь окислення на рівні близько 70 % досягається при 700–750 °С, тобто практично одночасно з початком дисоціації кальциту, яка завершується при 1100 °С зі ступенем перетворення 85,5 %. Ізотермічна витримка при 1350 °С зумовлює додаткове зростання ступеня окислення на 2,2 %. При цьому до початку активної декарбонізації ступінь

окислення магнетиту становить лише 20–25 % при температурі близько 800 °С, тоді як у високотемпературному інтервалі 1100–1350 °С він зростає до 45–55 %.

У високотемпературній області закономірності перебігу окисних перетворень дедалі більше визначаються не дифузійними факторами, а кінетикою власне хімічних реакцій, фазовими перетвореннями та мінералогічними особливостями концентрату, що в сукупності проявляється у вираженому уповільненні загальної швидкості окислення. Інгібування процесу зумовлюється, з одного боку, формуванням суцільних або напівсуцільних оболонок гематиту та кальцієвих феритів на поверхні зерен магнетиту, які створюють додатковий дифузійний опір транспорту кисню, а з іншого — поступовим зменшенням частки реакційноздатного залишкового магнетиту в об'ємі окатиша.

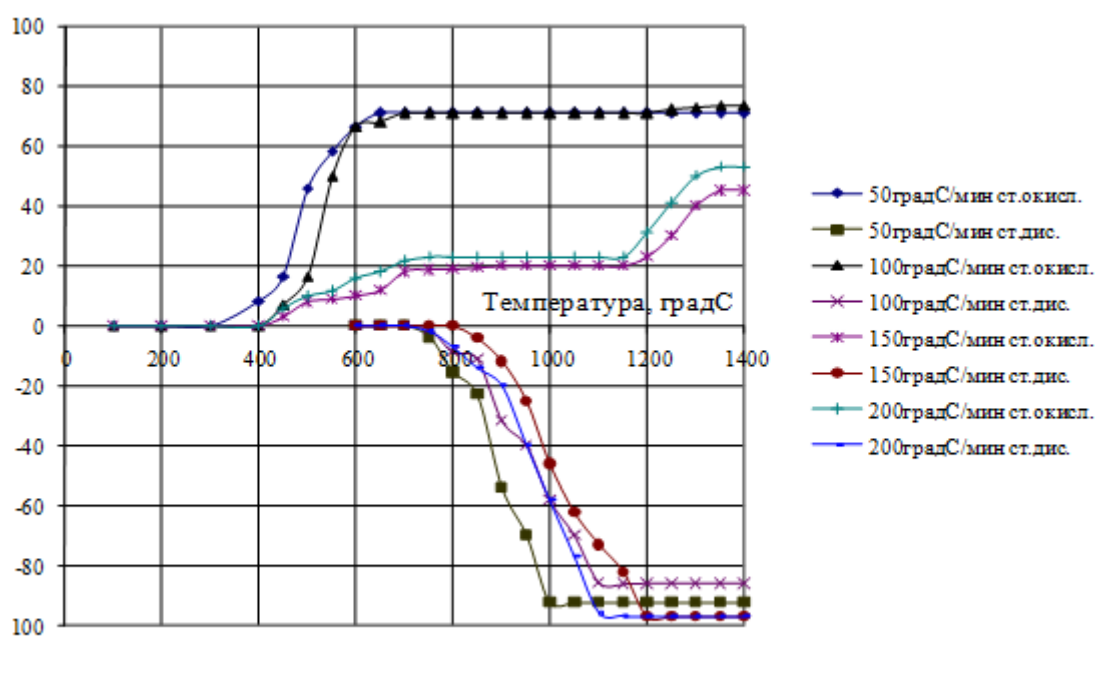


Рис.2.6 Кінетика окислення Fe_3O_4 і дисоціації CaCO_3 в неізотермічному режимі.

Зі зростанням температури термічної обробки простежується тенденція до зниження інтегрального ступеня окислення залізовмісної фази, що обумовлюється появою монооксиду заліза як вторинного продукту термодинамічно зумовленої дисоціації гематиту, інтенсивність якої підвищується в умовах високотемпературного впливу та зниженого окислювального потенціалу газового середовища.

У разі обдування окатишів, виготовлених із магнетитового концентрату, газовим теплоносієм, що містить молекулярний кисень, сумарний процес окислення має багатостадійний характер і реалізується у вигляді послідовної зміни трьох взаємопов'язаних елементарних етапів: перенесення реагенту з основного

об'єму газового потоку до поверхні твердої частинки (зовнішня дифузія), міграції кисню крізь шар твердих продуктів реакції всередину окатиша (внутрішня дифузія) та власне кристалохімічного перетворення магнетиту на більш окиснені модифікації оксидів заліза.

Зовнішньодифузійна стадія визначає інтенсивність масопереносу між ядром газового потоку та поверхнею окатиша. Відповідно до положень плівкової теорії масообміну, безпосередньо біля твердої поверхні формується тонкий газовий прошарок зі зниженим рівнем турбулентності, у межах якого транспорт компонентів здійснюється переважно за механізмом молекулярної дифузії. За межами цього шару концентрація кисню практично не змінюється і відповідає середньому значенню в газовому потоці. Товщина дифузійного шару є нерівномірною по периметру частинки: мінімальною з боку набігаючого потоку та максимальною в зоні газодинамічної тіні. Для інженерних і розрахункових цілей її зазвичай замінюють еквівалентною середньою величиною, яка відтворює реальну інтенсивність масопереносу. У такому наближенні швидкість надходження кисню до поверхні окатиша визначається різницею між його концентрацією в газовому потоці та концентрацією безпосередньо на поверхні твердої фази, а також коефіцієнтом масовіддачі, який залежить від дифузійних властивостей газової суміші та гідродинамічних характеристик обтікання частинки.

У міру перебігу реакції на поверхні зерен магнетиту формується й поступово наростає шар продуктів окислення, головним чином гематиту та кальцієвих феритів, що створює додатковий опір проникненню кисню в глибину окатиша. За таких умов межа між фазами магнетиту й гематиту зміщується всередину частинки, утворюючи внутрішню реакційну поверхню, положення якої відносно центру окатиша визначає поточний ступінь перетворення твердої фази. Концентрація кисню на цій межі, як правило, є нижчою, ніж на зовнішній поверхні, що зумовлює виникнення градієнта концентрації й відповідного дифузійного потоку крізь твердий реакційний шар.

На стадії власне хімічного перетворення швидкість окислення визначається здатністю кристалічної ґратки магнетиту до перебудови та утворення гематиту за рахунок приєднання кисню. В усталеному режимі вона пропорційна різниці між реальною концентрацією кисню на реакційній поверхні та його рівноважним значенням, яке відповідає термодинамічному стану системи при даній температурі.

Ступінь окислення магнетиту кількісно пов'язується з положенням реакційної межі всередині окатиша, оскільки зменшення об'єму неокисненої серцевини безпосередньо відображає частку перетвореної речовини. Відповідно, швидкість процесу можна інтерпретувати як зміну кількості магнетиту, що переходить у гематит, за одиницю часу, яка функціонально залежить від поточного ступеня окислення та ефективності перенесення кисню до реакційної поверхні.

Початковий етап гетерогенного окислення характеризується зародженням нової фази в локальних зонах найбільшої кристалохімічної нестабільності вихідного матеріалу — у місцях концентрації дислокацій, мікротріщин, неметалевих включень і структурних дефектів. Саме в цих ділянках формується первинна міжфазна поверхня, на якій відбувається перебудова кристалічної

структури та реалізується хімічна реакція приєднання кисню. У міру зростання зародків площа міжфазного контакту швидко збільшується, що призводить до самоприскорення процесу, тобто надає йому автокаталітичного характеру. Подібні перетворення класифікуються як топохімічні й перебігають у три послідовні стадії: інкубаційну, автокаталітичну та стадію суцільного фронту реакції після зникання окремих осередків новоутвореної фази.

Інтенсивний термічний розклад карбонатів у температурному діапазоні 700–1100 °С супроводжується виділенням значних кількостей діоксиду вуглецю, що істотно знижує окислювальну здатність газової фази та, як наслідок, гальмує подальше окислення магнетиту. Дисоціація вапняку може ефективно перебігати лише за умови, що парціальний тиск CO_2 у порах окатиша не перевищує рівноважних значень, визначених термодинамічними характеристиками системи «карбонат кальцію – оксид кальцію – газова фаза».

У сукупності зазначені чинники зумовлюють те, що процес випалу в класичних технологічних схемах не гарантує формування окатишів із стабільно високою міцністю в умовах подальшого відновлення. Аналогічні закономірності спостерігаються як у разі використання конвеєрних обпалювальних машин, так і на агрегатах типу «решітка – трубчата піч – охолоджувач» та в шахтних печах. У першому випадку термічному впливу піддається масивний шар готових окатишів, що багаторазово циркулює в межах виробничого циклу, тоді як у другому необхідно забезпечувати підтримання підвищеної температури практично по всій довжині обертової печі з одночасною організацією інтенсивного охолодження для фіксації сформованої мікроструктури.

Висновки до розділу

Виконано системний аналіз чинників, що визначають зниження механічної міцності залізорудних окатишів у процесі окислювального випалу, включаючи неоднорідність ступеня окислення, формування зональної структури, мінералогічний склад і кількість шлакової зв'язки, об'єм рідкої фази, рівень термічних напружень, а також сукупність хімічних і фазових перетворень під час нагріву та охолодження. Уперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено істотний вплив повторного нагріву обпалених окатишів на деградацію їх міцнісних характеристик.

1. Узагальнено закономірності механізму та кінетики окислення магнетиту з урахуванням результатів досліджень в ізотермічному та неізотермічному режимах і встановлено виражений гальмівний вплив дисоціації кальциту на швидкість окислювальних перетворень. Визначено раціональні інтервали швидкостей нагріву, температур випалу та тривалості витримки, за яких забезпечується досягнення необхідного рівня міцності окатишів.

2. Встановлено критичні значення основності обпалених окатишів з урахуванням повторного нагріву та відновно-теплової обробки, при цьому максимальна деградація міцності спостерігається в інтервалі основності 0,5–1,5.

3. Розроблено динамічну математичну модель масо- та теплообміну в шарі окатишів під час випалу, а також створено розрахунковий комплекс, призначений для вирішення прикладних задач оптимізації технологічних режимів термічної обробки.

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.02.МХ	анк
	Анк	№ докум	підпис	дат		14

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ОГРУДКОВАНИХ ЗАЛІЗОРУДНИХ МАТЕРІАЛАХ З МЕТОЮ ЦІЛЕСПРЯМОВАНОГО ПОКРАЩЕННЯ ЇХ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

3.1. Дослідження механізмів формування заліосилікатних зв'язувальних фаз на основі первинних розплавів

У процесі окислювального випалу огрудкованих залізорудних матеріалів усі без винятку окатиші зазнають складної сукупності взаємопов'язаних фізико-хімічних перетворень, що реалізуються через послідовну та частково накладену у часі активацію механізмів твердофазного й рідкофазного спікання, які, у свою чергу, визначають не лише морфологію міжзернових контактів, але й формування ієрархічно організованої мікроструктури та відповідного комплексу механічних і металургійних характеристик кінцевого продукту. Вихідна фазово-мінералогічна будова концентрату, кількісно-якісний склад флюсувальних компонентів, а також вміст і реакційна здатність твердого палива в шихті виступають системоутворювальними параметрами, що детермінують напрямок, послідовність і термодинамічну доцільність процесів вторинного мінералоутворення, котрі супроводжують стадію структурного зміцнення окатишів у високотемпературному інтервалі.

Для неофлюсованих окатишів характерним є переважне окиснення магнетиту до гематиту — фази, яка, не володіючи силікатоутворювальною здатністю, практично не залучається до генерації рідкої зв'язувальної фази й, відповідно, забезпечує зростання міцності переважно за рахунок топохімічного зрощення та коалесценції кристалітів у твердій фазі. Натомість в офлюсованих системах гематит, вступаючи у багатостадійні твердофазні та твердо-рідкофазні реакції з компонентами флюсу, трансформується у комплекс кальцієвмісних феритних фаз,

які після завершення твердофазного спікання виконують функцію основних носіїв каркасної міцності, тоді як за умов переходу системи в область часткового плавлення стають термодинамічно активними прекурсорами формування заліосилікатного розплаву внаслідок їх взаємодії з кварцовмісними складовими. При цьому підвищення основності системи спричиняє закономірне скорочення об'ємної частки силікатної рідкої фази, що відображає зміщення фазових рівноваг у напрямку стабілізації високоосновних феритно-оксидних асоціацій.

Набуття окатишами необхідного рівня металургійної придатності реалізується головним чином у високотемпературному інтервалі за участю багатокомпонентних силікатних розплавів, хімічна природа яких визначається співвідношенням оксидів заліза, кремнію, кальцію, магнію та алюмінію.

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.03.ДП						
Зм	Анк	№	Підпис	Дат	ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ОГРУДКОВАНИХ ЗАЛІЗОРУДНИХ МАТЕРІАЛАХ			Пімен	АнкVIII	АнкVIIIІІ	
Розробл	Мантяженко									1	18
Перевір	Плотніков										
Н	Плотніков										
Затвер	Бабошко										
					МТ-22-1						

Саме ця оксидна конфігурація обумовлює реологічну поведінку рідкої фази, її поверхнево-активні характеристики, змочувальну здатність щодо оксидних субстратів та ефективність капілярного проникнення в поровий простір огрудкованого тіла, що в сукупності контролює кінетику формування міжзернових контактів і ступінь структурної консолідації матеріалу.

У процесі охолодження від температур випалу до температурної області початку структурного загартування відбувається поступова стабілізація та фіксація міжфазної контактної зони між залізовмісними оксидами та залізосилікатною зв'язувальною фазою, що супроводжується релаксацією термічних напружень, сегрегацією легкоплавких компонентів та формуванням просторово безперервного зв'язувального каркаса, який визначає остаточну морфологію й механічну цілісність окатиша.

Генезис і хімічна специфіка рідкої фази істотно залежать від кисневого потенціалу конденсованої системи, що кількісно інтерпретується через співвідношення дво- і тривалентних форм заліза у твердій та рідкій фазах. За умов підвищеного кисневого потенціалу переважає утворення кальцієвих феритів, плавлення яких за відносно помірних температур призводить до формування залізо-кальцієвого оксидного розплаву, тоді як у середовищах зі зниженим окислювальним потенціалом, притаманних відновним атмосферам, термодинамічно стабільнішим виявляється залізосилікатний розплав. Ступінь їх взаємної сумісності, взаємного розчинення та вторинної перекристалізації визначається фазовим складом огрудкованих матеріалів і виступає одним із ключових чинників формування кінцевих структурно-механічних характеристик продукту.

Експериментальна програма була сформована з урахуванням необхідності багаторівневого аналізу фізико-хімічної природи міжфазної взаємодії в системах типу «оксид – силікатний розплав» і передбачала вирішення комплексу взаємодоповнювальних завдань, зокрема: кількісну та якісну оцінку змочувальної здатності синтетичних багатокомпонентних розплавів щодо оксидних субстратів; детальне дослідження морфології, фазового складу та хімічної неоднорідності контактної зони; встановлення кореляцій між складом рідкої фази та параметрами мікроструктурної організації огрудкованого продукту; а також визначення міцності міжфазних зв'язків після реалізації відновно-теплових режимів обробки.

З метою відтворення контрольованих і термодинамічно відтворюваних умов процесів змочування модельні розплави синтезували з індивідуальних компонентів реактивної чистоти кваліфікації «ч.д.а.», які у попередньо розрахованих стехіометричних співвідношеннях піддавали інтенсивному механічному перемішуванню та багатоетапному тонкому подрібненню до досягнення практично повної хімічної та гранулометричної однорідності. Сформовані шихтові композиції завантажували у високовогнетривкі тиглі, що за допомогою програмно керованого підйомного механізму вводилися в ізотермічну зону максимальних температур силітової електропечі.

Після досягнення температури ліквідусу систему витримували впродовж 3–4 хвилин з метою завершення процесів дифузійного вирівнювання складу та

усунення локальних хімічних градієнтів у розплаві, що забезпечувало його термодинамічну та структурну стабілізацію перед подальшими експериментальними процедурами. Хімічний склад синтезованих розплавів та відповідні температурні інтервали їх плавлення узагальнено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1– Хімічний склад розплавів, відповідних до сполуки зв'язувань у структурі

№ розплаву	Зміст, %								Температура розплаву, t°C
	Fe _{o6}	Feo	Fe ₂ O ₃	Ca _o	Mgo	Si _{o2}	Al ₂ O ₃	Ca _o +Mgo Si _{o2}	
1	52,36	0,86	75,85	25,29	-	-	-	-	1260
2	41,16	7,50	50,48	42,02	-	-	-	-	1260-1280
3	29,07	24,78	14,00	23,03	-	38,19	-	0,6	1280-1290
4	8,94	22,11	12,78	27,94	0,47	36,70	-	0,77	1320
5	10,46	5,72	10,81	26,50	4,64	49,53	4,8	0,62	1340
6	6,04	2,43	5,93	26,62	6,48	48,21	10,33	0,68	1340
7	9,92	2,0	14,18	27,68	-	41,18	14,96	0,67	1340
8	11,13	1,80	13,90	28,47	9,98	45,85	-	0,83	1340
9	9,67	1,23	12,45	25,12	15,60	45,60	-	0,89	1340

Після завершення стадії випалу синтезовані зв'язувальні фази піддавалися відновно-термічній обробці з метою моделювання реальних фізико-хімічних умов, характерних для високотемпературних зон промислового огрудування. Отримані в результаті зв'язування за своїм фазовим складом відповідали первинному розплаву, який формується в об'ємі окатишів у процесі їх термічного зміцнення.

З метою відтворення структурних характеристик зв'язувальної фази після її взаємодії з компонентами шихти здійснювали повторне плавлення синтезованого матеріалу з подальшим зануренням у розплав тонких пластинок, виготовлених із кварцу, магнетиту та ряду інших оксидних сполук. Дослідна пластинка підвішувалася до високочутливого тензометричного датчика типу Е-2Д1, що забезпечувало безперервну реєстрацію змін її маси у момент контакту з розплавленою фазою.

Під дією міжфазної сили змочування пластинка самодовільно втягувалася в розплав, при цьому фіксувалося зростання її ефективної маси, величина якого була прямо пропорційною інтенсивності взаємодії між твердою і рідкою фазами на міжфазній межі. Таким чином, реєстрована зміна маси інтерпретувалася як кількісна міра сили змочування, що визначається добутком периметра змочуваного контуру зразка, поверхневого натягу рідкої фази на межі з газовим середовищем та косинуса крайового кута змочування.

Запропонована методика дозволяла експериментально встановити різницю між поверхневими енергіями на межах «тверде тіло – газ» і «тверде тіло – розплав», що, у свою чергу, є прямим відображенням термодинамічної вигідності формування контактної зони та інтенсивності адгезійної взаємодії. Отримуваний

параметр забезпечував неперервну кількісну характеристику сукупності процесів, що протікають на міжфазній поверхні при високих температурах, включаючи адсорбційні явища, дифузійне перерозподілення компонентів і локальні фазові перетворення.

Геометричні розміри дослідних пластинок становили: периметр змочуваної поверхні близько 17 мм за довжини 6 мм, висоти 15 мм і товщини 2,5 мм.

Дослідження морфології та фазового складу контактної зони здійснювали за допомогою петрографічного аналізу. Після вилучення з розплаву пластинки охолоджували на повітрі з фіксацією сформованої мікроструктури, після чого з отриманих зразків виготовляли аншлифи для детального мікроскопічного дослідження. Мінералогічний склад приконтактного шару аналізували з урахуванням експериментально визначених значень сили змочування, що дозволяло встановити кореляційний зв'язок між термодинамічними характеристиками системи та реальною мікроструктурою зв'язувальної фази.

3.2. Визначення сил змочування між розплавами різного хімічного складу та поверхнею кварцу

Експериментальні результати вимірювань наведено в таблиці 3.2. Аналіз отриманих даних свідчить, що на початковій стадії контакту, тривалістю до приблизно 25 секунд, найбільша інтенсивність змочування спостерігається для розплаву з масовою часткою оксиду алюмінію близько 15 %, для якого зафіксовано максимальне значення сили змочування на рівні близько 741 дин на поділ шкали приладу. У подальшому зазначений параметр стабілізується в інтервалі приблизно 650–720 дин на поділ.

Для розплавів із вмістом оксиду алюмінію на рівні 10 % сила змочування зростає практично монотонно, досягаючи максимального значення приблизно через дві з половиною хвилини, після чого протягом наступних 45 секунд спостерігається її зменшення, а ще через 15 секунд — повторне досягнення локального максимуму.

Зі збільшенням концентрації глинозему в розплаві з 10 до 15 % відбувається зростання амплітуди сили змочування, при цьому абсолютні значення максимумів у межах кожної серії дослідів залишаються відносно сталими. Подібний характер періодичної зміни сили змочування, що проявляється у чергуванні локальних максимумів і мінімумів, спостерігається і для систем із підвищеним вмістом оксиду алюмінію, однак у цьому випадку часові інтервали між екстремальними значеннями істотно скорочуються: перший максимум досягається приблизно через 12 секунд після контакту, мінімум — через 30 секунд, а наступні піки та спади повторюються з періодом близько 18–22 та 17–23 секунд відповідно.

Аналіз кривих змочування дозволяє дійти висновку, що підвищення вмісту глинозему в розплаві з 10 до 15 % супроводжується зниженням ефективної здатності розплаву до стійкого змочування кварцу. Імовірною причиною цього є інтенсифікація розчинення кремнезему в алюмінієвих розплавах, а також зменшення їх в'язкості, що призводить до швидкої зміни хімічного складу приконтактного шару.

Розчинення кварцу зумовлює локальну перебудову складу рідкої фази на межі поділу, внаслідок чого сила змочування зменшується; після досягнення стану відносної хімічної однорідності розплаву процес повторюється, що й проявляється у вигляді коливального характеру експериментальних кривих. Для розплавів із 10 % глинозему аналогічні процеси перебігають за тим самим механізмом, однак характеризуються істотно меншою швидкістю, що відображається у значно більшій тривалості окремих стадій.

Експериментальні дані щодо змочування кварцу розплавами, які містять оксид магнію, наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.2– Зміна сили змочування в системі розплав, що містить Al₂O₃ - кварц

τ,з	Зміст Al ₂ O ₃ ,%							
	10				15			
	ΔР, г	Сила, Н.102	$\frac{\Delta P}{\Pi} = \sigma_{ж-з} \cos \theta =$ $= \sigma_{m-з} - \sigma_{m-ж}$	Сила, дин	ΔР, г	Сила, Н.102	$\frac{\Delta P}{\Pi} = \sigma_{ж-з} \cos \theta =$ $= \sigma_{m-з} - \sigma_{m-ж}$	Сила, дин
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,18	0,18	120	180	0,75	0,75	441,2	750
10	0,6	0,6	400	600	0,92	0,92	541,2	920
15	0,72	0,72	480	720	1,1	1,1	647,1	1100
20	0,8	0,8	533,3	800	1,26	1,26	741,2	1260
25	0,85	0,85	566,6	850	1,2	1,2	705,9	1200
30	0,92	0,92	613,3	920	1,2	1,2	705,9	1200
35	0,98	0,98	653,3	980	1,08	1,08	635,3	1080
40	1,03	1,03	686,6	1030	1,37	1,37	805,9	1370
45	1,06	1,06	706,6	1060	1,14	1,14	670,6	1140
50	1,1	1,1	733,3	1100	1,15	1,15	676,5	1150
55	1,1	1,1	733,3	1100	1,13	1,13	664,7	1130
60	1,14	1,14	760	1140	1,25	1,25	735,3	1250
65	1,17	1,17	780	1170	1,15	1,15	676,5	1150
70	1,19	1,19	793,3	1190	1,1	1,1	647,1	1100
75	1,2	1,2	800	1200	1,2	1,2	705,9	1200
80	1,24	1,24	826,6	1240	1,27	1,27	747,1	1270
85	1,25	1,25	833,3	1250	1,16	1,16	682,4	1160
90	1,28	1,28	853,3	1280	1,16	1,16	682,4	1160
95	1,3	1,3	866,6	1300	1,17	1,17	688,2	1170
100	1,32	1,32	880	1320	1,15	1,15	676,5	1150
105	1,34	1,34	893,3	1340	1,19	1,19	700	1190

Таблиця 3.3 – Зміна сили змочування в система розплав, що містить окис магнію -кварц

τ,з	Зміст MgO,%							
	10				15			
	ΔР, г	Сила, Н.102	$\frac{\Delta P}{\Pi} = \sigma_{ж-з} \cos \theta =$ $= \sigma_{m-з} - \sigma_{m-ж}$	Сила, дин	ΔР, г	Сила, Н.102	$\frac{\Delta P}{\Pi} = \sigma_{ж-з} \cos \theta =$ $= \sigma_{m-з} - \sigma_{m-ж}$	Сила, дин
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,8	0,8	444,4	800	0,2	0,2	125	200
10	1,98	1,98	1100	1980	1,38	1,38	862,5	1380
15	2,3	2,3	1277,8	2300	1,18	1,18	737,5	1180
20	2,7	2,7	1500	2700	1,15	1,15	718,8	1150
25	2,7	2,7	1500	2700	1,06	1,06	662,5	1060
30	2,9	2,9	1011,1	2900	1,06	1,06	662,5	1060
35	3,0	3,0	1666,7	3000	1,1	1,1	687,5	1100
40	3,0	3,0	1666,7	3000	1,12	1,12	750	1120
45	3,0	3,0	1666,7	3000	1,1	1,1	687,5	1100
50	3,0	3,0	1666,7	3000	1,15	1,15	718,8	1150
55	3,0	3,0	1666,7	3000	1,17	1,17	731,3	1170
60	2,7	2,7	1500	2700	1,22	1,22	762,5	1222
65	1,43	1,43	794,4	1430	1,3	1,3	812,5	1320
70	1,5	1,5	833,3	1500	1,15	1,15	718,8	1150
75	1,02	1,02	566,7	1020	1,22	1,22	762,5	1220
80	1,3	1,3	572,2	1300	1,25	1,25	781,3	1250
85					1,3	1,3	812,5	1300
90					1,25	1,25	781,3	1250
95					1,3	1,3	812,5	1300
100					1,21	1,21	756,3	1210
105					1,34	1,34	837,5	1340
110					1,3	1,3	812,5	1300

Характер часової еволюції кривих сили змочування для розплавів, модифікованих оксидом магнію, в цілому відтворює закономірності, раніше встановлені для систем іншого хімічного складу, і проявляється у стійкому квазіперіодичному чергуванні локальних максимумів та мінімумів інтенсивності міжфазної взаємодії. Для розплаву з масовою часткою MgO на рівні близько 10 % інтервал між послідовними екстремальними значеннями становить у середньому 4,5–6,5 с, тоді як для системи з підвищеним умістом магnezії (приблизно 15 %) на початковій стадії експерименту він зсувається до інтервалу 5–7 с.

Принциповою відмінністю є часові характеристики формування першого максимуму сили змочування: у випадку 10-відсоткового вмісту MgO він реалізується практично миттєво, приблизно через півсекунди після контакту фаз, тоді як для розплаву, збагаченого магnezією до 15 %, відповідний екстремум фіксується лише через близько 8 с. Зазначене свідчить про істотну перебудову кінетики формування міжфазної поверхні при підвищенні концентрації оксиду магнію.

Зростання вмісту MgO у складі силікатного розплаву супроводжується розширенням температурного інтервалу його кристалізації, що зумовлює підвищення схильності системи до об'ємної та поверхневої кристалізації і, відповідно, зниження рухливості структурних елементів рідкої фази в приконтактній області.

Для кількісної інтерпретації експериментальних кривих змочування було здійснено обчислення констант змочування компонентів шихти розплавами різного хімічного складу. Узагальнені результати відповідних розрахунків наведено в таблиці 3.4.

Аналіз наведених даних демонструє, що зі збільшенням масової частки MgO в розплаві від 5 до 15 % значення константи змочування монотонно зменшується приблизно з 0,66 до 0,041, що інтерпретується як істотне уповільнення кінетики змочування та, відповідно, збільшення характерного часу встановлення рівноважного стану на межі поділу фаз.

Включення до складу розплаву оксиду алюмінію призводить до принципово іншої трансформації характеру міжфазної взаємодії. За вмісту Al_2O_3 на рівні близько 5 % константа змочування досягає значення приблизно 1,35, що майже удвічі перевищує відповідний показник для систем, легованих еквівалентною кількістю MgO . Подальше підвищення концентрації глинозему до 10 % спричиняє різке зниження цього параметра до рівня близько 0,019, тоді як наступне зростання вмісту Al_2O_3 до 15 % супроводжується лише незначним відновленням значення константи змочування — до приблизно 0,143.

При варіюванні концентрації оксиду заліза(III) у складі розплаву в інтервалі від 17 до 74 % виявляється протилежна тенденція для різних твердих фаз: константа змочування оксиду алюмінію поступово зменшується, тоді як для гематиту вона зростає від приблизно 0,19 до 0,44, що свідчить про скорочення тривалості змочування та інтенсифікацію кінетики міжфазної взаємодії для залізооксидних субстратів.

Для кварцу залежність константи швидкості змочування від вмісту Fe_2O_3 у розплаві має виражений екстремальний характер: при концентрації оксиду заліза близько 50 % вона досягає максимального значення порядку 0,63, після чого зі збільшенням вмісту Fe_2O_3 безперервно зменшується, знижуючись до приблизно 0,26 за концентрації 74 %. Така форма кривої, ймовірно, обумовлена формуванням у приконтakтному шарі специфічної проміжної фази або хімічної сполуки між компонентами розплаву та кремнеземом, яка характеризується зниженою термодинамічною схильністю до змочування.

3.3. Дослідження закономірностей контактного зв'язування розплавів з оксидними фазами

Для детального аналізу процесів, що перебігають на міжфазній межі «розплав – оксид», були синтезовані модельні композиції, отримані в результаті контакту штучно приготовлених силікатних зв'язувальних фаз (табл. 3.1) з різним вмістом заліза та з оксидами заліза різного ступеня окиснення.

У складі синтезованого силікатного зв'язування цілеспрямовано варіювали масову частку заліза за незмінної основності системи. Розплавлені зразки піддавали інтенсивному охолодженню з високою швидкістю з метою мінімізації об'ємної післякристалізаційної перебудови структури та фіксації високотемпературного стану розплаву.

Подальше мінераграфічне дослідження аншліфів одержаних зразків дозволило ідентифікувати фазовий склад та морфологічні особливості приконтakтної зони між силікатним зв'язуванням і оксидами заліза. Узагальнені результати фазової діагностики для системи «силікатний розплав – магнетитова пластинка» наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.4 – Константа змочування

Розплав \ Пластинка	Гематит	Кварц	Алунд
26% CaO; 74% Fe_2O_3	0,44	0,26	0,4
50% CaO; 50% Fe_2O_3	0,37	0,63	0,5
30% CaO; 17% Fe_2O_3 ; 53% SiO_2	0,19	0,33	0,63
28,5% CaO; 16% Fe_2O_3 ; 50,4% SiO_2 ; 5% MgO	0,32	0,66	0,76
25% CaO; 16% Fe_2O_3 ; 49% SiO_2 ; 5% MgO; 5% Al_2O_3	1,33	1,35	1,25
23,7% CaO; 16,1% Fe_2O_3 ; 45,5% SiO_2 ; 4,7% MgO; 10% Al_2O_3		0,019	
24,3% CaO; 13,7% Fe_2O_3 ; 42,7% SiO_2 ; 4,3% MgO; 15% Al_2O_3		0,143	
27% CaO; 15,3% Fe_2O_3 ; 47,7% SiO_2 ; 10% MgO		0,138	
25,5% CaO; 14,45% Fe_2O_3 ; 45,05% SiO_2 ; 15% MgO		0,041	

Таблиця 3.5 – Фазова сполука зв'язування на границі роздягнула з магнетитовою пластинкою

Зміст заліза у зв'язуванні, %	Фазові складові зв'язування на границі	
	після високотемпературної обробки	після відновлення
8, 94	стекло, феррити кальцію	стекло, феррити кальцію
11, 13	стекло, , феррити кальцію	стекло, , феррити кальцію
29, 07	стекло, магнетит, , феррити кальцію	стекло, , феррити кальцію, магнетит, вюстит, залізо металеве
41, 16	стекло магнетит	стекло, залізо металеве
52, 36	стекло, , феррити кальцію	

Комплексний аналіз експериментальних результатів дозволив ідентифікувати низку характерних особливостей кристалізаційної поведінки силікатно-феритного зв'язування на поверхні магнетитової пластинки, які детермінуються, передусім, концентраційним рівнем заліза у рідкій фазі на стадії високотемпературного синтезу. Зокрема встановлено, що формування магнетиту як надлишкової кристалічної фази в приконтактній зоні реалізується виключно за умови, коли масова частка заліза у складі зв'язування перебуває в інтервалі приблизно 30–40 %. Натомість у системах зі зниженим (близько 8–10 %) або, навпаки, підвищеним (приблизно 52 %) вмістом заліза в області міжфазної взаємодії домінують аморфна склоподібна складова та кальцієві ферити, кількісний вклад яких закономірно зростає зі збільшенням концентрації заліза у зв'язувальній фазі (рис. 3.2).

Синтезовані в умовах окисного випалу композиції типу «силікатно-феритний розплав – магнетитова підкладка» в подальшому піддавалися відновно-тепловій обробці з метою моделювання умов, характерних для подальших стадій металургійної переробки.

Мікроструктурний аналіз аншлифів зразків після відновлення (рис. 3.3) засвідчив, що зона інтенсивних відновних перетворень локалізується переважно вздовж межі поділу між зв'язуванням і залізооксидною фазою, причому відновлення оксидів заліза відбувається як у тілі магнетитової пластинки, так і в поверхневому шарі силікатно-феритного зв'язування. У результаті на міжфазній межі формується спільна для обох компонентів система структурних елементів, яка, виконуючи роль своєрідного механічно та хімічно інтегрованого каркасу, суттєво гальмує процес повної деградації контактної зони.

Показано, що з позицій збереження цілісності міжфазного контакту найбільш сприятливою є така морфологія приконтактної області, за якої під час кристалізації зв'язування в зоні зіткнення з оксидами заліза виділяються сполуки,

термодинамічно та кінетично схильні до відновлення, зокрема кальцієві ферити різного стехіометричного складу.

Оксидна складова зв'язувальних фаз у досліджуваних системах представлена переважно магнетитом і вюститом, у кристалічних ґратках яких у різних концентраціях ізоморфно розчинені оксиди кальцію, алюмінію та кремнію. Кальцієві ферити, своєю чергою, формують тверді розчини з домішками глинозему та кремнезему, а частина з них за хімічним складом наближається до однокальцієвого, напівкальцієвого та складніших багатокомпонентних феритів.

У зразках, де кристалізація феритних фаз відбувається інтенсивно, хімічний склад зв'язування змінюється по його товщині, що приводить до формування протяжної перехідної зони на межі з неофлюсованою частиною окатиша. У цій області зв'язування представлено переважно однокальцієвим феритом зі співвідношенням компонентів, близьким до $75 \pm 1,0 \text{ \% Fe}_2\text{O}_3$ та $25,0 \pm 1,0 \text{ \% CaO}$, а також напівкальцієвим феритом із вмістом приблизно $85,5 \pm 0,7 \text{ \% Fe}_2\text{O}_3$ і $14,5 \pm 0,7 \text{ \% CaO}$. Саме за таких композицій рідкої фази фіксується максимальна товщина сформованого зв'язувального шару.

Однокальцієвий ферит переважно формується при використанні високозалісистих концентратів, а характерна глибина його поширення в зоні контакту становить близько 0,8 мм. У випадку застосування концентратів із підвищеним вмістом кремнезему внаслідок інтенсивної взаємодії розплаву з SiO_2 переважає формування напівкальцієвого фериту; при цьому глибина перехідної зони із таким типом зв'язування змінюється в межах 1,8–3,5 мм і супроводжується паралельною кристалізацією кальцієвих силікатів.

Установлено, що фазово-мінералогічна характеристика зв'язування в приконтактній зоні, сформованій на стадії окисного випалу, визначає механізм структурної еволюції та ступінь деградації матеріалу під час подальшої відновно-теплової обробки. Найменш сприятливим з точки зору збереження механічної цілісності є варіант, за якого межа поділу представлена контактом «оксиди заліза – аморфне нерекристалізоване скло»: у процесі відновлення така структура або зазнає повного руйнування, або характеризується інтенсивним утворенням пор і мікротріщин, що різко знижує міцність композиту.

Натомість контакти, сформовані за участю кальцієвих феритів різного складу, демонструють істотно вищу стійкість до відновних впливів і можуть розглядатися як структурно оптимальні з точки зору забезпечення довготривалої цілісності окатишів у металургійних агрегатах.

3.4. Аналіз мінералогічного складу спеків, отриманих із залізовмісних шихт з вуглицем та модифікуючими добавками, що забезпечують формування зв'язувальних фаз на основі кальцієвих феритів

Підвищені концентрації оксиду кальцію та оксидів заліза, а також зростання ефективної площі контакту між відповідними компонентами шихти створюють термодинамічно сприятливі та кінетично активні умови для інтенсивного синтезу кальцієвих феритів у процесі спікання.

З цією метою було підготовлено серію модельних феритних сумішей із різним співвідношенням вапняку та оксиду заліза, що містився у зворотних матеріалах агломераційного виробництва (табл. 3.6). Отримані суміші вводили до складу агломераційної шихти в кількості близько 15 %, після чого здійснювали процес спікання за стандартною технологічною схемою.

Фазово-мінералогічний склад сформованого шлакоутворювального зв'язування аналізували методом мінераграфії. З відібраних зразків виготовляли аншлифи, які досліджували у відбитому світлі з використанням оптичної мікроскопії, а також піддавали кількісному структурному аналізу за допомогою аналізатора типу «Епиквант» з метою визначення розподілу пор за розмірами та об'ємної частки порового простору в досліджуваних зразках.

Таблиця 3.6 – Сполука феритних сумішей, що додаються до шихти

	№ зразк ів спека	Шифр спікання	Сполука суміші	Примітка
	1	ФС	Звичайна шихта без фер.суміші	Вапняк не здрібнений
20% вапняк 80% повернення	3	ФС (III)	1,2 кг вапняку; 4,8 кг повернення	(20% извз до + 80% возвр.)
40% вапняк 60% повернення	4	ФС (IV)	2,4 кг вапняку; 3,6 кг повернення	(40% извз до + 60% возвр.)
60% вапняк 40% повернення	5	ФС (V)	3,6 кг вапняку; 2,4 кг повернення	(60% извз до + 40% возвр.)
	6	ФС (VI)	3,6 кг вапняку; 0 кг повернення	Вапняк здрібнений

Зразок № 1 було сформовано зі спека, отриманого із традиційної агломераційної шихти без введення феритної модифікувальної добавки. Фазовий склад залізовмісної компоненти в даному матеріалі репрезентований переважно магнетитом, тоді як гематит фіксується лише у вигляді другорядної фази, локалізованої головним чином уздовж меж порового простору та в незначних кількостях. Кількісний вміст кальцієвих феритів дещо перевищує концентрацію гематиту; при цьому вони трапляються як у формі характерних поліедричних скупчень таблитчастих кристалів, зрощених із магнетитом, так і у вигляді тонкодисперсних включень у межах олівінової зв'язувальної матриці агломерату.

Олівінова зв'язувальна фаза характеризується наявністю дендритних утворень магнетиту, гематиту та кальцієвих феритів, тоді як силікати кальцію

фіксуються значно рідше порівняно з вищезазначеними оксидними фазами. Кальцієві ферити формують морфологічно виражені «поля» таблитчастих кристалів у тісному епітаксійно-контактному зрощенні з магнетитом. При цьому значна частина олівінового зв'язування в даному зразку перебуває в аморфізованому, склоподібному стані, хоча локально виявляються й кристалічні кальцієві силікати у поєднанні з гематитом та кальцієвими феритами.

Поровий простір у центральній зоні агломераційного пирога характеризується більшою середньою величиною пор порівняно з нижньою частиною шару. Зразок спека, відібраний із нижньої частини пирога, також демонструє домінування магнетиту різних морфологічних різновидів, серед яких переважають ідіоморфні кристали. Гематит у цій зоні присутній у мінімальних кількостях і локалізується переважно вздовж міжзернових границь магнетиту, площин спайності, мікротріщин та контурів пор. Його вміст помітно нижчий, ніж у центральній частині агломераційного шару.

Цементуюча фаза нижньої частини спека сформована переважно олівіновими мінералами, що містять у твердому розчині незначні домішки сполук типу окерманіту складу $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$).

Дослідження спеків, модифікованих введенням феритної суміші типу ФС(IV), виявило, що у зразках 4С, відібраних із центральної частини агломераційного пирога, формується підвищена концентрація пор округлої, близької до сферичної, морфології. До зон їхнього скупчення тяжіють скелетоподібні та інші морфотипи зерен гематиту, тоді як основну масу залізовмісної фази знову ж таки становить магнетит.

Цементуюча складова, що об'єднує магнетит, гематит і кальцієві ферити, переважно представлена олівіновим склом. Кальцієві силікати фіксуються у незначних кількостях і переважно в асоціації з гематитом, кальцієвими феритами та олівіновими фазами. У межах так званих «олівінових озер» спостерігаються дендритні кристали геденбергіту складу $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Також виявлено реліктові включення гематитової руди, частково облямовані порами.

Основна оксидна фаза заліза представлена ідіоморфним магнетитом. Цементуюче зв'язування в нижній частині спека характеризується підвищеним вмістом олівінового скла, концентрація якого істотно перевищує аналогічний показник для середньої частини агломераційного пирога. Часто зустрічаються розвинені олівінові «озера», в яких розчинені кальцієві силікати у комбінації з магнетитом; кількість таких структурних утворень у нижній зоні суттєво вища.

Поряд зі звичайними ідіоморфними кристалами магнетиту у значній кількості присутні глобулярні, частково оплавлені зерна магнетиту та вюститу. Фіксується також підвищена концентрація округлих, майже сферичних пор, кількість яких істотно перевищує відповідний показник для нижньої частини агломераційного пирога без феритної добавки. У більшості випадків навколо пор формуються оболонки зі склоподібного гематиту; рідше пори оточені кальцієвими силікатами в межах олівінового зв'язування.

Кальцієві ферити в даному зразку тяжіють до зон великих пор і каналів та представлені як таблитчастими кристалами в зрощенні з магнетитом, так і заплутано-призматичними морфологічними різновидами. Цементуюча фаза сформована олівіновими мінералами та олівіновим склом.

Зразок спека з нижньої частини шару демонструє практично ідентичний мінералогічний склад порівняно із середньою зоною агломераційного пирога, за винятком дещо зменшеного вмісту гематиту та відмінностей у морфології цементуючої складової. У переважній більшості випадків олівінове зв'язування представлено закристалізованими олівіновими фазами та склом, у межах яких локалізуються кристали магнетиту різних структурних типів — дендритні, склоподібні, ідіоморфні, а також дрібнодисперсні включення у вигляді твердих розчинів в олівіновій матриці. У цементуючих «озерах» трапляються силікати у формі твердих розчинів у складі олівінового зв'язування.

За своїм фазовим складом і мікроструктурною організацією цементуюча фаза даного зразка є практично ідентичною зв'язуванню нижньої частини спека, модифікованого сумішшю ФС(IV), незважаючи на істотні відмінності в умовах формування.

Узагальнення результатів досліджень експериментальних серій спеків дозволяє зробити висновок, що мінералогічний склад усіх агломератів формується переважно одними й тими ж фазовими компонентами, а спостережувані відмінності між окремими серіями зводяться головним чином до незначних варіацій їх кількісного співвідношення. Так, вміст кальцієвих феритів демонструє стійку тенденцію до зростання на рівні 1–3 % зі збільшенням частки вапняку у складі феритної суміші (що характерно для спеків № 3, 4 і 5). Аналогічно, при порівнянні спеків № 1 і № 6 зафіксовано підвищений вміст кальцієвих феритів у зразку № 6, що пояснюється подрібненням вапняку до тоншої фракції, яка забезпечує інтенсифікацію взаємодії оксидів заліза з вапном, утвореним у процесі агломерації.

Об'ємну частку пор та їхній розподіл за розмірами в центральній і нижній зонах спеків було визначено з використанням структурного аналізатора (табл. 3.7). Для кожного зразка аналізували по п'ять полів площею 4×4 мм². Статистична обробка експериментальних даних засвідчила, що зі збільшенням вмісту вапняку у складі феритної суміші відбувається систематичне зростання об'ємної частки пор як у середній, так і в нижній частинах спеків, що вказує на істотний вплив кальцієвмісних добавок на механізми газоутворення, рідкофазного спікання та формування порової структури агломератів.

Таблиця 3.7 – Розподіл пор по розмірах у спеках з ферритними сумішами

Діаметр пор, мкм	1 середн ε %	3		4		5		6	
		Низ, %	Середин а, %	Низ, %	Середин а, %	Низ, %	Середин а, %	Низ, %	
3,3								1,85	
4,8	47,75	53,62	64,76	55,14	58,25	58,07	44,18	59,71	
6,7	32,53	25,43	17,59	24,16	21,37	23,98	30,96	23,03	
9,5	11,06	13,33	10,57	12,29	11,20	12,62	15,03	10,59	
13,3	5,53	4,72	2,66	5,08	6,12	3,15	6,07	3,04	
19,0	2,12	1,88	1,42	1,98	1,77	1,58	2,53	1,27	
26,7	0,62	0,68	2,75	0,58	0,78	0,36	0,83	0,29	
38,1	0,25	0,22	0,15	0,20	0,28	0,14	0,24	0,14	
53,6	0,05	0,04	0,57	0,13	0,06	0,05	0,06	0,04	
76,2	0,05	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01	
107,4	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	
153,6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	
215	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	
Об'ємна частка пор у зразках									
№	1 середнє	3			4		5		6
		Низ	Опл. низ	Сірий.	Низ	Серед.	Низ	Серед.	Низ
% пор	16	29,1	6,4	19,4	20,2	30,2	22,7	35	28,1

Феррити кальцію у досліджуваних агломератах репрезентовані морфологічно вираженими кристалографічними полями, що знаходяться в тісному топохімічному і морфологічному взаємозв'язку з магнетитовими фазами. У межах цементуючої матриці спеків фіксуються дискретні «озера» олівінового скла, в яких локалізовані дендритні утворення геденбергіту ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$), що формують локальні концентрати структурно-функціональних компонентів зв'язуючої фази. В окремих ділянках спеків спостерігається асоціація силікатів кальцію з гематитом, олівіном та кальцієвими феритами, що демонструє складну багатофазову мінералогічну організацію цементуючої матриці та утворює перехідні зони з диференційованим ступенем кристалізації.

3.5. Оцінка металургійних властивостей спеків зі зв'язуванням, сформованим на основі феритів кальцію

Для всебічної оцінки металургійних характеристик спеків, у яких цементуюче зв'язування репрезентоване кальцієвими феритами, було проведено систематичне дослідження динаміки зміни механічної міцності під впливом відновно-термічної обробки в умовах регульованого газового середовища. Випробування виконувалися згідно зі стандартним методичним протоколом із

використанням обертового барабана, що імітує реальні технологічні умови контактної взаємодії агломерату з відновлювальною газовою фазою, забезпечуючи адекватну репрезентацію механіко-термічної поведінки спеків.

Паралельно здійснювався аналіз високотемпературної стабільності структури спеків із урахуванням ступеня редукції залізовмісних фаз, що дозволило встановити кореляцію між фазовим складом цементуючого зв'язування та відновними характеристиками матеріалу. Особливу увагу приділено оцінці збереження топохімічного контакту між магнетитовими й ферритними фазами та цементуючою матрицею в процесі відновлення, оскільки на локальному рівні ці взаємодії визначають механічну цілісність і термодинамічну стабільність спеків.

Експериментальні результати, систематизовані в таблиці 3.8, демонструють залежність зміни механічної міцності спеків від часу експозиції, температури та ступеня відновлення. Отримані дані дозволяють розмежувати критичні діапазони відновної термообробки, при яких забезпечується оптимальне збереження цілісності топохімічних контактів у багатофазних системах спеків із цементуючим зв'язуванням на основі кальцієвих феритів, а також визначити вплив фазового складу і морфологічної організації цементуючої матриці на кінцеві металургійні властивості агломерату.

Таблиця 3.8 – Міцність спеків при відновленні

Характеристика спеків (окатишів)	Ступінь відновлення, %					
	0	10	20	30	40	50
1. Основність 0,97 зміст ферритів – 15,8%	600	190	200	240	290	-
2. Основність 0,65 зміст ферритів – 10,2%	600	100	110	105	100	100
Основність 1,2 зміст ферритів – 8,2%	200	40	35	-	-	25

Встановлено, що за умов проведення відновно-термічної обробки агломераційних матеріалів, структуроутворення яких зумовлюється переважанням феритної зв'язувальної фази, їхні показники механічної міцності істотно перевищують відповідні значення, зафіксовані як у вихідному холодному стані, так і на стадії безпосереднього перебігу процесів відновлення. При цьому підвищення показника основності шихти в інтервалі від 0,65 до 0,97, за умови практично ідентичного рівня холодної міцності зразків, супроводжується формуванням вищої залишкової міцності агломератів у відновному середовищі, що є характерним насамперед для матеріалів з підвищеним вмістом основних компонентів.

Комплекс порівняльних високотемпературних характеристик окатишів із феритним типом зв'язування, традиційних окатишів, а також агломерату систематизовано та наведено у табл. 3.9.

Аналіз експериментальних даних переконливо засвідчує, що феритна зв'язувальна фаза, збагачена максимальною кількістю оксидних компонентів,

демонструє кінетичні параметри відновлення, співмірні зі швидкістю відновлення власне оксидів заліза, внаслідок чого створюються термодинамічні та структурно-морфологічні передумови для суттєвого підвищення опору руйнуванню матеріалу в умовах інтенсивної відновної взаємодії.

Таблиця 3.9 – Високотемпературні властивості окатишів і агломерату

Матеріал	Вихідні		Відновлені		
	$T_{н.п.}^{\circ}C$	$T_p^{\circ}C$	R	$T_{н.п.}^{\circ}C$	$T_p^{\circ}C$
Окатиші з ферритним зв'язуванням	1155	1495	91,2	1140	1485
Звичайні	1135	1505	80,9	1095	1450
Агломерат	1155	1455	69	1220	1415

$T_{н.п.}$ – температура початку плавлення

T_p – температура повного розплавлювання

R – ступінь відновлення

Зближення комплексу високотемпературних характеристик агломерату та залізородних окатишів, а також узгодження рівня їх основності, розглядається як один із ключових чинників інтенсифікації та термодинамічної стабілізації процесів плавлення в умовах доменної плавки. Вирішальна роль у цьому контексті належить ступеню офлюсування окатишів, що набуває особливої ваги при переробці концентратів, збагачених порожньою породою, вміст якої перевищує 5 %.

Зростання основності окатишів, отриманих із залізородних концентратів з підвищеною часткою кремнезему, зумовлює необхідність реалізації комплексу взаємопов'язаних технологічних заходів, які охоплюють коригування мінералогічного складу шихти, оптимізацію режимів сушіння, високотемпературного випалу та подальшого охолодження. Надлишковий вміст SiO_2 у вихідній сировині спричиняє збільшення питомої кількості шлакоутворювальних компонентів, тоді як додаткове введення флюсів потребує пролонгованої витримки за температур випалу з метою забезпечення їх повного залучення до процесів фазоутворення. Зазначені обставини призводять до зниження температури плавлення шлакових систем, інтенсифікації формування рідкої фази та, як наслідок, до підвищеної схильності окатишів до спікання.

З метою подолання вказаних обмежень та забезпечення одержання окатишів підвищеної основності з висококремнистих концентратів за участю автора було розроблено принципово нову концепцію введення флюсів та функціональних добавок у структуру окатиша [28]. Зазначений підхід ґрунтується на операції опудрювання тонкодисперсним вапняком гранул огрудкованої шихти розміром менше 8 мм, які формуються після грохочення матеріалу, що виходить з барабанного огрудкувача. У процесі транспортування та багаторазових

перевантажень флюс інкорпорується у приповерхневий шар зародків, які після повторного змішування з основною шихтою надходять до зони огрудкування.

У барабані-огрудкувачі на сформоване ядро послідовно накопчується шар концентрату; при цьому частинки, що не досягли регламентованого технологічного розміру, після грохочення повертаються до циркулюючої фракції шихти. Операція опудрювання повторюється циклічно, і після трьох проходів через огрудкувач зародок досягає заданого діаметра та акумулює кількість флюсу, достатню для забезпечення необхідного ступеня офлюсування. У сформованій структурі флюс локалізується у вигляді чергування прошарків з концентратом у проміжку між центральним ядром і зовнішньою оболонкою, тоді як поверхневий шар, утворений на заключному етапі огрудкування, складається практично виключно з концентрату. Надалі окатиші спрямовуються у випалювальний агрегат для проведення високотемпературної термічної обробки.

Практична реалізація зазначеного способу дозволяє отримувати офлюсовані окатиші з висококремнистих концентратів зі збереженням підвищених показників механічної міцності та без проявів агломераційного злипання у процесах випалу й охолодження, оскільки зовнішній концентратний шар виконує функцію бар'єра, що обмежує вихід розплаву на поверхню гранул. Шаруватий розподіл флюсу, який чергується з концентратом, зумовлює локальне збагачення контактної зони оксидом кальцію, що взаємодіє з оксидами заліза та після їх окиснення сприяє формуванню кальцієвих феритів на межі з низькоосновною матрицею [29]. Як показано раніше, саме ця особливість істотно підвищує опір окатишів руйнуванню в умовах відновно-теплової дії.

Таким чином, мікроструктура окатиша після окисного випалу характеризується наявністю послідовно розташованих зон різної основності: високоосновних прошарків, які слугують джерелом формування феритного зв'язування, та низькоосновних областей, відповідальних за утворення залізосилікатної зв'язувальної фази. Подібна ієрархічно організована структура забезпечує поєднання високої холодної міцності з підвищеною термохімічною стабільністю та механічною стійкістю під час відновно-теплової обробки.

Висновки до розділу

1. Узагальнено та систематизовано сукупність факторів, що визначають механізми руйнування залізорудних матеріалів у відновному середовищі. Встановлено, що їхня деструктивна схильність обумовлюється фізико-хімічними властивостями вихідного концентрату, параметрами випалу та характером кристалохімічних перетворень гематиту, магнетиту і зв'язувальних фаз.

2. Досліджено закономірності формування залізосилікатних і феритних зв'язувань унаслідок інтенсифікації утворення первинних розплавів. Показано, що для збереження міцного міжфазного контакту необхідно формувати вюстито-магнетитову структуру окатишів зі зв'язуванням на основі легковідновних кальцієвих феритів, редуційна здатність яких є співмірною з гематитом і магнетитом.

3. Проаналізовано перебіг окисно-відновних реакцій у рудно-вугільних композиціях, а також визначено критичні температурні інтервали утворення й кристалізації розплавів за концентрацій вуглецю в межах 0,5–2,0 %.

4. Розроблено метод формування феритного типу зв'язування в структурі окатишів, отриманих із висококремнистих концентратів, який базується на керованому перерозподілі вапняку в об'ємі гранули, а також технологію синтезу окатишів із вюстито-магнетитовою матрицею шляхом введення твердого палива до складу шихти. Проведено комплексне дослідження металургійних властивостей матеріалів із зазначеними типами зв'язувальних фаз.

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.03.ДП	анк
	Анк	№ докум	підпис	дат		18

4. НАУКОВІ ОСНОВИ ТА РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ САМОВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ЗАЛІЗОРУДНИХ ОКАТИШІВ.

4.1. Аналіз відновних процесів у верхній частині шахти доменної печі та формування вимог до хімічного і структурного складу огрудкованих залізорудних матеріалів

Питомі витрати доменного коксу, нормовані на одиницю маси виплавленого чавуну, слід розглядати не як ізольований технологічний параметр, а як інтегральну функцію сукупності термодинамічних, кінетичних і транспортних явищ, що детермінують просторово-часову еволюцію відновних перетворень оксидних форм заліза у шахтному об'ємі агрегату. Формування та подальша міграція відновного газу, збагаченого монооксидом вуглецю, відбуваються переважно в області коксової насадки, локалізованої нижче зони плавлення, звідки газова фаза конвективними потоками інжектуються у висхідному напрямку до інтервалу температур, характерного для твердофазного відновлення.

У межах зазначеного реакційно-активного горизонту реалізується квазістаціонарна циклічність двох фундаментально різних за тепловим ефектом процесів, а саме: (і) слабкоекзотермічної взаємодії діоксиду вуглецю з твердим вуглецем коксу та (ii) інтенсивно ендотермічної газифікації вуглецю, що супроводжується істотним зниженням ентальпії та температури газової фази. За умов зниження температури нижче порогового рівня порядку 900 °С швидкість регенерації CO різко зменшується, унаслідок чого газова суміш поступово наближається до стану термодинамічної рівноваги в системі Fe–O–C–CO–CO₂ та втрачає хімічну спроможність здійснювати подальше відновлення вюстити до металевого заліза.

У стаціонарному режимі експлуатації доменної печі виконується балансова умова, згідно з якою швидкість генерації фази FeO внаслідок редукції магнетиту має дорівнювати швидкості її подальшої трансформації у металеве залізо. Однак реальні концентрації монооксиду вуглецю, що формуються в зазначеній зоні (типово 30–31 об. %), є термодинамічно достатніми лише для забезпечення переходу Fe₃O₄ → FeO, але принципово недостатніми для завершення відновлення за схемою FeO → Fe⁰. Це зумовлює виникнення просторово протяжної області, у межах якої вищі оксиди практично повністю трансформовані у вюстит, тоді як кінетика подальшого відновлення різко гальмується дефіцитом активного газоподібного відновника.

Зазначена зона, яка у технологічній літературі ідентифікується як *chemical reserve zone*, функціонує як своєрідний буфер між областю інтенсивних відновних реакцій та верхньою частиною шахти, виконуючи роль акумулятора частково відновленої залізовмісної фази.

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.04.ТО						
Зм	Анк	№	Підпис	Дат	.НАУКОВІ ОСНОВИ ТА РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ САМОВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ЗАЛІЗОРУДНИХ ОКАТИШІВ			Пімен	АнкVIII	АнкVIII	
Розробл	Мантяженко									1	20
Перевір	Плотніков										
Н	Плотніков										
Затвер	Бабошко										
					МТ-22-1						

Сюди з колошника надходять агломерати та окатиші, що містять у різних співвідношеннях гематит, магнетит і вюстит, причому саме поліфазний характер матеріалу істотно ускладнює опис кінетики процесів у рамках класичних одностадійних моделей.

Інтенсифікація редукційних перетворень у цій зоні обумовлюється не лише термодинамічним потенціалом газової фази, але й комплексом суто кінетичних факторів, до яких належать: внутрішня реакційна здатність залізородних матеріалів, ефективна площа контакту між твердою та газовою фазами, тривалість перебування частинок у температурному інтервалі активного відновлення, а також ступінь безпосереднього контакту оксидів із твердим вуглецем.

Характерні швидкості висхідного газового потоку в шахті, що в середньому становлять $2\text{--}5\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ і локально досягають $30\text{--}60\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, зумовлюють надзвичайно малий час перебування газової фази в реакційному просторі (порядку 1 с), тоді як швидкість опускання шихтового стовпа є на кілька порядків меншою, забезпечуючи час перебування твердих частинок у печі 6–8 год, з яких не менше 1,5–2 год припадає безпосередньо на зону твердофазного відновлення.

За таких умов одним із принципових напрямів зниження питомих витрат коксу стає цілеспрямоване формування мікроструктури огрудкованих матеріалів, здатної забезпечувати інтимний контакт між оксидною матрицею та відновником, включаючи як газоподібний CO, так і тверду вуглецеву фазу, а також підвищену власну відновність матеріалу.

З огляду на те, що первинне вилучення кисню з оксидів заліза здійснюється переважно монооксидом вуглецю з утворенням CO_2 , який у подальшому регенерується за рахунок реакції з вуглецем коксу, концептуально привабливою є реалізація механізмів вуглетермічного відновлення за помірних температур, тобто до початку інтенсивного розм'якшення та спікання шихтових компонентів. Такий підхід відкриває можливість істотного перерозподілу навантаження між газозфазним та твердофазним каналами відновлення без порушення газодинамічної стабільності шахти.

Практична реалізація зазначеної концепції стає можливою при використанні спеціально сформованих огрудкованих матеріалів, до складу яких інкорпоровано тонкодисперсний вуглець, що забезпечує розвиток так званого *combined reduction regime*, у межах якого редукція оксидів заліза здійснюється синергічно газовою та твердою фазами. Хоча традиційні технології агломерації та виробництва окатишів орієнтовані на отримання повністю окиснених продуктів, експериментальні дослідження демонструють принципову можливість формування вуглецевмісного огрудкованого матеріалу за умови цілеспрямованої модифікації складу шихти та термічного режиму її обробки, причому найбільш технологічно сумісним варіантом виявляється випал таких окатишів в окисній атмосфері.

4.2. Теоретичне обґрунтування та розрахунок оптимальної концентрації вуглецю в самовідновлювальних окатишах

Високотемпературна обробка рудно-вуглецевих окатишів у повітряному середовищі супроводжується просторово неоднорідним накладанням двох взаємопов'язаних процесів: периферійного окиснення вуглецю молекулярним киснем та внутрішнього відновлення оксидів заліза за участю продуктів газифікації. Оскільки реакції прямого відновлення мають виражений ендотермічний характер, їх перебіг невіддільний від локального теплового балансу гранули, який визначається співвідношенням між конвективною та променистою складовими теплопереносу з газової фази.

За умов стаціонарного масообмінного режиму кількість реагенту, що споживається на поверхні твердого тіла, дорівнює кількості речовини, яка надходить до цієї поверхні внаслідок дифузії з основного газового потоку, що формалізується у вигляді класичних рівнянь теорії масопереносу для систем типу «тверде тіло – газ».

У рамках запропонованої розрахункової схеми рудно-вуглецевий окатиш апроксимується як частинка високозольного палива зі складною радіальною неоднорідністю температури та складу, в якій топохімічне вигорання вуглецю відбувається з різною інтенсивністю у периферійному, проміжному та центральному шарах. Масова частка палива в кожному з цих об'ємів визначається насипною густиною матеріалу та початковою концентрацією вуглецю в шихті, тоді як ефективна реакційна поверхня пропорційна питомій поверхні частинок палива.

Параметричні розрахунки, виконані для окатишів діаметром 15 мм за пористості шару 0,5, швидкості газового потоку $1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ та масової частки вуглецю 5–10 % у температурному інтервалі 800–1200 °С при парціальному тиску кисню 0,21 бар, базувалися на поєднанні рівняння стану ідеального газу для визначення концентрації O_2 та кореляцій Доброхотова, Льюїса і Китаєва для оцінки коефіцієнтів масо- та тепловіддачі.

При цьому враховувалося, що в напрямку до центра гранули температура знижується в середньому на 250–350 °С, а приблизно 20–30 % палива витрачається не на повне згоряння, а на забезпечення ендотермічних реакцій прямого відновлення. У результаті встановлено, що навіть після 30–120 с термічної обробки істотна частина твердого вуглецю зберігається у внутрішніх шарах окатиша, причому при 800, 1000 та 1200 °С її відносна кількість становить відповідно 25–27, 22–24 та 20–22 %.

Максимальні концентрації залишкового вуглецю локалізуються в центральній зоні гранули, де при початковому вмісті 5 % після 30 с зберігається 4,3–4,5 %, а після 120 с – 3,4–3,7 %. Для проміжного шару характерні менші значення, що зумовлено одночасним перебігом реакцій окиснення та відновлення.

Узагальнення результатів свідчить, що вміст вуглецю в готових самовідновлювальних окатишах становить у середньому 2,5 % за початкових 5 % та близько 5,2 % за початкових 10 %, причому близько 70 % цієї кількості

зосереджується в центральній частині гранули. Подальше збільшення тривалості термообробки призводить до монотонного зменшення залишкового вуглецю. Розрахункові оцінки демонструють задовільну узгодженість з експериментальними даними, отриманими для окатишів діаметром 8–16 мм.

Окремо встановлено, що кінцева концентрація вуглецю істотно залежить від реакційної здатності використовуваного палива: при застосуванні коксового дріб'язку вона обмежується рівнем 0,6–0,8 %, антрацитового штибу – 1,0–1,2 %, тоді як введення графіту дозволяє досягти значень близько 2 %.

4.3. Експериментальні дослідження процесів отримання самовідновлювальних окатишів

Стратегія зниження сумарних енерговитрат на стадіях виробництва та подальшої доменної переробки окатишів неминуче пов'язана зі зменшенням температурного рівня процесів їх термічного зміцнення, залученням альтернативних недефіцитних енергоносіїв, частковою заміною коксу іншими твердими відновниками та формуванням огрудкованого продукту з оптимізованою сукупністю металургійних характеристик.

Традиційні окиснені окатиші демонструють низьку основність, схильність до сегрегації при завантаженні, обмежену механічну стійкість у зоні відновлення та незадовільну газопроникність шару, що знижує їх конкурентоспроможність порівняно з агломератом. Раніше запропоновані технології одержання вуглецевмісних огрудкованих матеріалів, які передбачали випал у нейтральних або відновних атмосферах, не отримали промислового поширення через істотне зниження продуктивності конвеєрних випалювальних машин.

Розроблена динамічна математична модель випалу окатишів із вуглецевмісних шихт дозволяє кількісно прогнозувати температурні поля в шарі, ступінь використання палива, рівень окисненості матеріалу та інтегральний показник якості готової продукції. Експериментально встановлено функціональну залежність частки вуглецю, що вигорає, від геометричних параметрів гранул і концентрації кисню в теплоносії, що створює інструментарій для керування глибиною відновлення та інтенсивністю внутрішнього тепловиділення.

Реєстрація профілів виділення CO₂ уздовж довжини випалювальної машини виявила наявність чітко вираженого максимуму в інтервалі 10–14 камер, що інтерпретується як індикатор інтенсивного згоряння основної частини палива протягом 5–7 хв у приповерхневому шарі окатишів товщиною 1,0–1,5 мм. До кінця зазначеної зони вигорає 45–50 % вуглецю, що еквівалентно приблизно 226 кг на камеру, потенційно здатних підвищити температуру теплоносія на 170–180 °С. Реальні температури, однак, є нижчими внаслідок компенсації ендотермічними реакціями відновлення та інтенсивного теплопоглинання холоднішими шарами матеріалу.

Таким чином, навіть за знижених температур випалу прогрів усього шару до необхідного рівня забезпечується завдяки інтенсифікації теплообміну, зумовленої наявністю внутрішнього джерела теплоти – твердого палива в окатишах. З метою

запобігання неконтрольованому спіканню співвідношення між тепловиділенням від згорілого вуглецю та теплоємністю газового потоку повинно обмежуватися величиною 0,14–0,15, що імпліцитно означає можливість підвищення подачі палива лише за умови збільшення швидкості фільтрації теплоносія або зниження температури випалу.

4.4. Відпрацювання технології отримання коксикового палива заданого гранулометричного складу

Загальноновизнаним є положення про те, що гранулометричний склад твердого палива виступає одним із визначальних факторів, які контролюють інтенсивність процесів тепло- і масопереносу, закономірності формування контактних зон між оксидною та вуглецевою фазами, а також умови зародження та розвитку рідкофазних прошарків у ході термічної обробки залізородних огрудкованих матеріалів. Окрім того, розмірні параметри частинок палива об'єктивно детермінують ефективність його інкорпорації у структуру сирих гранул та, як наслідок, кінцевий вміст вуглецю в об'ємі окатиша після завершення високотемпературної обробки рудно-вуглецевих композицій.

У зв'язку з цим на попередньому етапі досліджень було реалізовано серію цілеспрямованих лабораторних експериментів, орієнтованих на встановлення гранично допустимих значень верхнього розміру зерен технологічного палива, перевищення яких призводить до дестабілізації процесу огрудкування, порушення структурної цілісності сирих окатишів та зниження ступеня засвоєння вуглецевої складової мінеральною матрицею.

Для формування сирих рудно-вуглецевих окатишів у зазначених дослідях використовували коксові фракції з діапазоном крупності від $-0,074$ до $-2,5$ мм. Узагальнені результати експериментальних вимірювань, що характеризують вплив гранулометричних параметрів твердого палива на перебіг процесів грануляції, величину втрат незасвоєного вуглецю та показники механічної міцності сирого продукту, наведено в табл. 4.1.

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити висновок, що критичною межею верхнього розміру частинок коксового дріб'язку, за якої ще забезпечується задовільна однорідність гранул, стабільність процесу формування окатишів і прийнятний рівень механічної міцності, є фракція з максимальним розміром близько 1,25 мм. Подальше зростання верхньої межі крупності супроводжується різким підвищенням частки палива, що не інкорпорується у структуру сирих гранул, а також суттєвим деградаційним зсувом міцнісних характеристик сформованих окатишів, що унеможливорює їх подальше транспортування та термообробку без значних втрат дріб'язку.

Таким чином, з позицій забезпечення оптимального поєднання грануляційної здатності шихти, рівномірності розподілу вуглецю в об'ємі гранули та досягнення нормативних показників механічної стійкості сирих окатишів, технологічно доцільним слід вважати використання твердого палива з характерною крупністю близько 1,0 мм.

Окремо слід зазначити, що коксовий дріб'язок вихідного гранулометричного складу, наведеного у табл. 4.2, за умов лабораторних досліджень доцільно піддавати додатковому подрібненню до фракції $-1,0 + 0,05$ мм у молоткових дробарках, оснащених ситами відповідної калібрувальної характеристики. Водночас у реальних виробничих умовах діючої фабрики підготовка коксового палива зазначеної дисперсності технічно можлива лише із застосуванням кульових або стрижневих млинів, конструктивні та експлуатаційні параметри яких істотно відрізняються від дробильного обладнання ударної дії.

Зазначена обставина зумовила необхідність розроблення спеціалізованої технологічної схеми помелу коксового дріб'язку у млиновому агрегаті з урахуванням його підвищеної абразивності, схильності до вторинної агломерації частинок, а також вимог щодо стабільного відтворення вузького інтервалу крупності, оптимального для процесів огрудкування та подальшої термохімічної активації самовідновлювальних окатишів.

Таблиця 4.1 – Властивості сирих окатишів при різній крупності твердого палива

Показник	Фракції, мм				
	- 0,16	+ 0,16 – 0,5	+0,5 – 1,25	+1,25 – 2,5	
Залишок палива в грануляторі, %	0	0	0,01	6,5	14,7
Опір стиску, н/ок	50,0	55,0	52,0	22,0	21,0
Число скидань із 500 мм.раз	7	6	5	5	4

Таблиця 4.2 – Гранулометрична сполука вихідного й дробленого коксика

Матеріал	Зміст (%), класів крупності, мм					
	+10	-10+7	-7+5	-5+3	-3+1	-1
Вихідний	37,9	13,9	7,8	12,4	16,9	11,1
Дроблений	9,7	8,6	7,6	17,0	32,8	24,3

Здрібнювання коксового дріб'язку з метою формування регламентованого гранулометричного складу, оптимального для процесів огрудкування та подальшої термохімічної активації самовідновлювальних окатишів, здійснювали у кульовому

млині типу ШБМ 370/850, що працював у відкритому технологічному циклі за стабілізованих гідродинамічних і теплотехнічних параметрів процесу.

Вихідний матеріал характеризувався інтервалом крупності 10–0 мм, тоді як завантаження подрібнювального тіла становило 50 т сталевих куль діаметром 40–80 мм, що забезпечувало реалізацію комбінованого механізму руйнування частинок за рахунок ударно-абразивної взаємодії. Аеродинамічний опір млинового агрегату підтримували на рівні 350 мм водяного стовпа, що відповідало оптимальним умовам видалення тонкодисперсної фракції та стабілізації теплового балансу установки. Для компенсації тепловтрат і регулювання температурного режиму застосовували підведення природного газу з витратою близько 100 Нм³/год, унаслідок чого температура газоповітряної суміші на виході з млина стабілізувалася на рівні 75 °С, а продуктивність агрегату перебувала в межах 25–30 т/год.

Отриманий подрібнений продукт відзначався високим ступенем дисперсності та характеризувався таким фракційним складом: вміст частинок розміром понад 1 мм становив близько 3,5 %, у класі +0,125 мм – 24,1 %, +0,10 мм – 9,8 %, +0,074 мм – 7,3 %, +0,05 мм – 2,7 %, тоді як домінуючу частку (приблизно 52,6 %) формувала фракція з розміром менше 0,05 мм.

Сформований таким чином гранулометричний спектр твердого палива забезпечує, з одного боку, підвищену реакційну здатність вуглецевої складової та її ефективну інкорпорацію у мікроструктуру окатишів, а з іншого – зниження інтенсивності рідкофазного спікання в процесі випалу, що розглядається як одна з базових технологічних передумов стабільного функціонування схеми виробництва самовідновлювальних огрудкованих матеріалів.

4.5. Характеристика сировинних матеріалів та особливості завантаження окатишів на випалювальні візки

Комплексна характеристика фізико-механічних та гранулометричних параметрів сирих окатишів, що подаються на випалювальні візки конвеєрної машини, наведена у табл. 4.3. За результатами статистичної обробки експериментальних даних встановлено, що середньозважений діаметр гранул становить у середньому 16,6 мм, що відповідає оптимальному інтервалу для забезпечення збалансованого поєднання газопроникності шару, інтенсивності теплообміну та механічної стійкості матеріалу на початкових стадіях термообробки.

Процес укладання сирих окатишів на рухомі візки мав виражений хвилюподібний характер, що проявлявся у періодичних коливаннях висоти шару в межах до 60 мм, а саме від 280 до 340 мм, за умови підтримання товщини донної постелі на рівні близько 100 мм. Така неоднорідність геометрії насипного шару обумовлює локальні відмінності в газодинамічних умовах фільтрації відновлювальних і окиснювальних газів, а також у температурних градієнтах по висоті шару, що необхідно враховувати при оптимізації режимів випалу та охолодження окатишів.

Таблиця 4.3 – Характеристика сирих окатишів у досвідчений період

Параметр	Одиниця вим.	Величина		
		max	min	сер.
Вологість	%	10,8	11,5	11,3
Міцність	ДАНІЙ/ок	1,8	1,6	1,7
Пластичність	раз.	7	6	6,3
Клас: +20	%	38,5	19,7	25,3
Клас: +16	%	36,8	26,3	32,8
Клас: +8	%	52,6	27,6	40,3
Клас: -8	%	2,4	0,8	1,6

Середньостатистичний просторово-геометричний профіль укладання сирих окатишів разом із донною та бортовою постеллю, засвідчує істотну структурну неоднорідність насипного шару, що формується на випалювальних візках, та яка проявляється у специфічному співвідношенні його основних об'ємних складових. Зокрема, експериментально встановлено, що безпосередньо масив сирих окатишів займає близько 69 % загального об'єму шару, тоді як на донну постіль припадає приблизно 24 %, а на бортову – близько 7 %, унаслідок чого формується багатокомпонентна пориста структура з просторово змінними характеристиками газопроникності, ефективної теплопровідності, теплоакумулювальної здатності та умов міжфазного тепло- і масообміну.

За умови відомого масового навантаження випалювальної машини сирими окатишами та зафіксованої швидкості поступального переміщення візків, насипну густину шару визначали розрахунковим шляхом як відношення годинної масової продуктивності по сирих окатишах до об'ємної витрати шару, яка, у свою чергу, задається добутком площі поперечного перерізу шару та лінійної швидкості руху візків. Застосування зазначеної розрахункової процедури для експериментальних параметрів процесу, а саме навантаження 320 т/год та швидкості транспортування 2,65 м/хв, дозволило встановити, що насипна густина сирих окатишів становить 2,054 т/м³, що перебуває у задовільній відповідності з літературними даними для огрудкованих матеріалів зі схожим гранулометричним складом, ступенем ущільнення та морфологією поверхні частинок.

4.6. Режим роботи горна та теплового нагрівання шару огрудкованого матеріалу

У межах досліджуваного технологічного циклу в активному режимі експлуатації перебували шість пар газових пальників, розміщених у зоні вакуум-камер з порядковими номерами 10–15, які формували основний тепловий потік, що підводився до шару окатишів на стадії інтенсивного нагрівання та ініціації процесів високотемпературного структуроутворення.

При цьому встановлено, що розподіл паливного газу між окремими пальниками мав виражено неоднорідний характер як у поперечному напрямку (між

протилежними сторонами горна), так і вздовж його подовжньої осі, що підтверджується експериментальними даними, наведеними у табл. 4.4. Така просторова асиметрія газоподачі може бути обумовлена, з одного боку, відмінностями у гідравлічному опорі окремих ділянок газорозподільної системи, варіаціями у положенні регулювальної та запірної арматури, а з іншого – нерівномірністю подачі переточного повітря у форкамери пальникових пристроїв, що безпосередньо впливає на стабільність факела, локальну теплову потужність пальників та інтенсивність конвективно-променистого теплообміну між газовою фазою та насипним шаром окатишів.

Таблиця 4.4 – Розподіл газу й повітря по пальниках (за даними СТОВІВ)

Найменування	Номера пар пальників											
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Витрата газу, м ³ /год	420	420	650	630	490	490	480	480	670	750	500	680
Витрата повітря, м ³ /год	4800	4600	4400	4900	4000	4700	4600	4500	4400	4500	4500	4500

Контроль температурного стану горнового простору випалювальної машини здійснюється за допомогою стаціонарних термоелектричних перетворювачів, змонтованих під кожним пальниковим пристроєм з введенням у робочий об'єм горна на глибину приблизно 150–200 мм. Однак, як засвідчили результати інструментальних вимірювань, систематична різниця між показаннями зазначених стаціонарних термодатчиків та реальними температурами газового середовища в горні досягає величини порядку 120 °С, що свідчить про наявність істотної похибки вимірювання, зумовленої сукупністю гідродинамічних і теплових чинників.

Першочерговою причиною такої невідповідності слід вважати значне розрідження в горновому просторі, яке в процесі експлуатації досягає рівня мінус п'яти – мінус семи кілограмів сили на квадратний метр, унаслідок чого спотворюється як локальна температура в зоні вимірювання, так і інтегральна картина її просторового розподілу вздовж довжини горна. Зокрема, відповідно до показань стаціонарної системи термоконтролю максимум температури фіксується в районі п'ятнадцятої камери, тоді як за даними безпосередніх контактних і переносних вимірювань фактична зона максимального теплового навантаження локалізується поблизу тринадцятої камери.

Про ступінь прогріву шару огрудкованого матеріалу можна судити на підставі експериментальних даних, наведених на рис. 4.1 та в табл. 4.2, з яких випливає, що температура на межі розділу «шар окатишів – донна постіль» наприкінці зони рекуперації досягає приблизно 1150 °С. Цьому температурному рівню відповідають значення температур на поверхні колосникової решітки порядку 900 °С та близько 430 °С у районі шістнадцятої камери. Динаміка зміни

середньомасових температур шару, включно з матеріалом донної постелі, характеризує поступове вирівнювання теплового поля за висотою шару в напрямку від зони випалу до зони охолодження.

Якісні характеристики обпалених окатишів у досліджуваній період експлуатації випалювальної машини перебували в таких інтервалах: міцність при стисканні змінювалася від мінімальних значень близько 180 даН на окатиш до максимальних близько 490 даН, із середнім рівнем приблизно 310 даН; барабанний показник за класом мінус 5 мм становив у середньому 88,5 %, змінюючись у межах від 88,0 до 91,8 %; показник стирання за класом мінус 0,5 мм знаходився в діапазоні від 7,4 до 12,8 % при середньому значенні близько 10,5 %.

4.7. Схемні рішення організації газопотоків у випалювальній машині

Аналіз експериментальних даних щодо швидкості фільтрації газового теплоносія через насипний шар окатишів у різних технологічних зонах машини засвідчує, що, попри відносно високий середній рівень цього параметра, який становить близько 0,72 м/с, існує принципова можливість його подальшого підвищення за рахунок цілеспрямованого зменшення аеродинамічного опору шару.

Порівняно високі значення коефіцієнта опору, що перебувають у діапазоні від 120 до 180, за наявності досить великого середньозваженого діаметра окатишів (приблизно 16,6 мм), можуть бути інтерпретовані як наслідок підвищеної початкової вологості сирих окатишів, яка досягає 11,5 %, та пов'язаної з нею інтенсивної усадки шару в процесі сушіння, а також періодичного механічного вирівнювання поверхні шару на вході до першої зони сушіння.

Певне обмеження швидкості фільтрації в зоні охолодження зумовлюється не стільки аеродинамічними характеристиками шару, скільки необхідністю раціонального використання відпрацьованих газів, що просмоктуються крізь шар, у попередніх технологічних зонах, зокрема як джерела переточного повітря та теплоносія для первинної стадії сушіння.

Для формування окатишів, здатних до самовідновлення в умовах доменної плавки, принципово необхідно забезпечити, щоб сумарна тривалість їх термічної обробки на випалювальній машині була меншою за час повного вигорання вуглецю, введенного до їх складу у вигляді тонкодисперсного твердого палива.

Час термообробки визначається досягненням заданого температурного рівня в нижніх горизонтах шару окатишів, що практично відповідає фіксації температури близько 400–450 °С у зоні шістнадцятої камери, і залежить від тривалості перебування матеріалу в зоні максимальних температур горна, абсолютного значення цих температур та швидкості фільтрації теплоносія через шар. Скорочення часу термообробки може бути реалізоване переважно шляхом підвищення температури зовнішнього нагрівання, однак такий підхід жорстко обмежується небезпекою розвитку процесів спікання.

За фіксованого виду палива та заданого ступеня його подрібнення тривалість вигорання вуглецю в рудновугільних окатишах зростає зі збільшенням температури випалу та концентрації кисню в газовій фазі. Відповідно, для

пролонгації цього процесу доцільно збільшувати діаметр окатишів, підвищувати вміст у них вуглецю та одночасно знижувати парціальний тиск кисню в теплоносії.

Водночас основним фактором, що лімітує можливість реалізації зазначених заходів, є інтенсифікація спекоутворення у верхніх шарах насипного матеріалу, яке може розвиватися як у зоні випалу внаслідок поєднаної дії високої температури зовнішнього нагрівання та екзотермічного горіння вуглецю, так і в зоні охолодження – через прискорене окиснення нижчих оксидів заліза, швидкість якого зростає пропорційно кількості попередньо відновлених фаз.

Регламент роботи машини у перехідний період

Узагальнення результатів аналізу фактичного режиму функціонування випалювальної машини та розрахункових даних щодо кінетики процесів випалу рудновугільних окатишів в окисному середовищі дозволило сформулювати регламент дій для перехідного періоду експлуатації, який характеризується істотною нестаціонарністю теплових і масообмінних процесів.

Ця нестаціонарність зумовлюється одночасною зміною гранулометричного складу окатишів, їх хімічного складу, висоти шару на візках та температурного режиму в горні. На першому етапі огрудкувачі переводять у режим формування окатишів підвищеної крупності. Після стабілізації процесу огрудкування до шихти вводять тверде паливо в кількості приблизно три – чотири відсотки за масою. Паралельно зменшують висоту шару сирих окатишів до двохсот – двохсот п'ятдесяти міліметрів та обмежують максимальну температуру в зоні камер 10–14 до рівня близько 1200 °С.

Над п'ятнадцятою камерою пальники вимикають, зберігаючи при цьому подачу холодного, у тому числі переточного, повітря. Температуру газового середовища над шаром контролюють за допомогою переносних термопар, тоді як у зоні камер 6–8 температуру в горні знижують до 500–700 °С шляхом регулювання співвідношення між переточним і вторинним повітрям.

Навантаження машини коригують зміною швидкості руху візків таким чином, щоб температура в районі шістнадцятої камери стабільно перебувала в інтервалі 400–450 °С.

Контроль розвитку процесів спікання здійснюють за показниками розрідження та тиску в камерах з шостої по двадцять восьму. Збільшення розрідження понад п'ятсот кілограмів сили на квадратний метр у камерах зони випалу інтерпретується як ознака спікання верхніх горизонтів шару, у зв'язку з чим максимальну температуру випалу знижують приблизно на 50 °С. У разі зростання тиску в камерах охолодження без супутнього збільшення розрідження в зоні випалу необхідно зменшити вміст вуглецю в шихті, понизити висоту шару на 20–40 мм, зменшити висоту постелі на 20–30 мм та відключити пальники над чотирнадцятою камерою.

Після досягнення стаціонарного режиму з партії готових окатишів відбирають пробу для визначення залишкового вмісту вуглецю. Якщо його концентрація виявляється меншою за 0,5 %, у шихту додатково вводять щонайменше один відсоток вуглецю та коригують режим термообробки шляхом

зниження максимальної температури зовнішнього нагрівання на 20–30 °С і зменшення висоти шару на 20–30 мм.

4.8. Дослідження процесів термічної обробки самовідновлювальних окатишів. Перед початком подачі твердого палива до складу шихти огрудкувачі були переведені у режим формування окатишів із номінальним діаметром понад двадцять міліметрів. Усереднені характеристики сирих рудновугільних окатишів наведено в табл. 4.5.

Порівняно зі стандартними умовами експлуатації середньозважений діаметр гранул був збільшений приблизно на три міліметри, що супроводжувалося розширенням діапазону фракційного складу. Така зміна гранулометрії зумовила більш щільне укладання шару, внаслідок чого, незважаючи на введення твердого палива до складу шихти, насипна густина окатишів на випалювальних візках практично не зазнала змін і становила близько 2,06 т/м³.

Разом із тим збільшення середнього діаметра окатишів об'єктивно призвело до зростання тривалості їх сушіння, яка подовжилася орієнтовно на півтори – дві хвилини, що необхідно враховувати при оптимізації теплового балансу та продуктивності випалювальної машини.

Таблиця 4.5 – Характеристика сирих окатишів

Гранулометричний сполука, %					Міцність на скидання , раз	Міцність на стиск, Даний/ок	Вологість , %	Средневзв еш. діаметр, мм
+25	+20	+16	+10	-10				
9,84	33,1	21,4	31,3	4,4	5	2,2	9,74	19,5

Результати експериментальних досліджень.

Упродовж дослідно-промислової експлуатації випалювальний агрегат функціонував у трьох принципово відмінних теплотехнологічних режимах, параметричні характеристики яких узагальнено в табл. 4.6.

Перший режим визначався формуванням температурного поля, яке за просторово-часовою конфігурацією практично відтворювало розподіл температур, типовий для штатного процесу термічної обробки, однак реалізовувалося за умов примусового виведення з експлуатації однієї пари пальникових пристроїв у зоні 15-ї камери та зменшеної геометричної висоти шару матеріалу. За таких технологічних передумов фактична продуктивність машини виявилася дещо нижчою за номінальну, що, у свою чергу, сприяло локальній інтенсифікації тепловиділення у пригратковій області шару та досягненню підвищених

температур на межі контакту «шар – колосникова решітка» (порядку 1030 °С і вище), а також зумовило зростання питомих втрат теплоти з відхідними газами.

Другий режим експлуатації характеризувався цілеспрямованим зниженням пікових температур у робочому просторі горна на 80–100 °С порівняно з попереднім варіантом (рис. 4.19) за одночасного збільшення висоти шару до 320 мм. При цьому продуктивність агрегату була штучно підвищена до 330 т/год, що призвело до порушення теплового балансу процесу та, як наслідок, до недостатнього прогрівання матеріалу по всій товщині шару до температур, необхідних для завершення фізико-хімічних перетворень, характерних для стадії випалу.

Третій режим реалізовувався в умовах відключення двох пар пальникових пристроїв, розташованих над 14-ю та 15-ю камерами, що супроводжувалося загальним зниженням температурного рівня в зоні високотемпературної обробки та істотною трансформацією теплового профілю агрегату.

Таблиця 4.6 – Показники роботи випалювальної машини при різних режимах термообробки окатишів

Показники	Єдиний. Виміру	Базовий режим	Номер режиму		
			1	2	3
Висота шару сирих окатишів	М	0,300	0,260	0,320	0,275
Висота шару донною постелі	М	0,100	0,100	0,100	0,070
Швидкість машини	м/хв	2,6	2,3	2,5	2,3
Продуктивність машини	т.с.ок./ч	320	245	330	260
Зміст С у окатишах (сирих)	%	-	2,3	2,5	2,5
Максимальна температура випалу	°З	1340	1310	1240	1210
Розрідження в горні	КПа	-0,045	-0,07	-0,03	-0,015
Температура в/камерах: 8 12 16	в	150 180 440	140 190 490	130 140 350	140 170 460
Розрідження в/камерах: 5+12 13+17	в КПа	3,4 4,0	3,7 4,3	3,6 4,7	3,6 4,4

Продовження таблиці 4.6

Середня швидкість фільтрації по камерах: 5+12	м/з				
13+17		0,67	0,72	0,72	0,70
18+23		0,54	0,56	0,58	0,56
24+28		0,60	0,65	0,60	0,63
		0,85	0,89	0,85	0,88
Час знаходження при хв. $t > 850(3$: низу шару верху шару	Мін.	7,0 15,0	7,2 17,0	4,2 13,8	7,2 8,5
Витрата природного газу	м ³ /год	5500	4100	4370	4000
Питома витрата природного газу	м ³ /т	20,20	19,88	15,73	18,30
Питома витрата електроенергії	Квт.ч/т	32,5	43,3	32,7	41,2
Масові частки в окатишах:	%				
Заліза		58,9	60,4	59,8	59,5
Закиси заліза		1,6	11,5	7,85	10,4
Сірки		0,045	0,08	0,1	0,09
Вуглецю		-	0,33	0,31	0,48
Основність окатишів	Ед.	0,61	0,65	0,64	0,69
Міцність на стиск	Даний/окат .	219	124	109	119
Міцність по барабану + 5 мм - 0,5 мм	%	90,0 8,9	85,1 13,6	81,9 15,7	77,5 19,3
Міцність за ДСТ 19575- 84: +5 мм - 0,5 мм	%	73,3 4,9	78,2 6,0	72,2 9,3	71,0 10,8
Ступінь відновлення	%	39,0	59,3	66,0	57,0
Пористість	%	21,5	38,9	39,9	38,5

4.9. Аналіз ефективності промислового використання самовідновлювальних залізорудних окатишів

Комплекс теоретичних узагальнень і експериментальних досліджень, виконаних у різні хронологічні періоди та присвячених застосуванню в доменному виробництві металізованих залізорудних матеріалів із варіабельним ступенем металізації, включно зі зразками, близькими до повного (до 100 %), дозволив сформулювати обґрунтований висновок щодо принципової технологічної доцільності та потенційної ефективності їх використання. У низці публікацій вітчизняних і зарубіжних дослідників констатовано, що впровадження таких матеріалів у шихтовий склад доменних печей забезпечує зниження питомих витрат коксу в межах 4–8 %, а також зростання продуктивності агрегатів на 1,5–10 % на кожні 10 % підвищення рівня металізації шихти. Узагальнення та систематизація зазначених результатів у свій час були здійснені А. М. Раммом.

Разом із тим ключовим чинником, який дотепер істотно обмежує масштаби промислового впровадження металізованих матеріалів у доменній плавці, залишається їх підвищена собівартість, що зумовлює недостатню економічну привабливість відповідних технологічних рішень. Вказана обставина детермінується, передусім, значними питомими енерговитратами, притаманними відомим процесам твердофазного та рідкофазного відновлення заліза.

Математичне моделювання та фізико-хімічний аналіз закономірностей поведінки залізорудних матеріалів, які містять вуглець, зокрема окатишів, у процесі комбінованої теплової та відновлювально-теплової обробки в умовах доменної печі свідчать про наявність у них низки суттєвих технологічних переваг. У верхній частині шахти доменної печі такі матеріали, характеризуючись розвиненою питомою поверхнею, зазнають інтенсивного відновлення газовою фазою. У міру подальшого опускання та нагрівання до температур, що перевищують 900 °С, активізуються процеси внутрішнього відновлення за рахунок так званого «власного» вуглецю, тоді як для традиційних окиснених залізорудних матеріалів у аналогічних умовах відновлення, як правило, стабілізується на стадії утворення вюститу.

Присутність тонкодисперсного вуглецю в об'ємі окатиша забезпечує надзвичайно тісний контакт відновника з оксидами заліза, що інтенсифікує перебіг реакцій вуглетермічного відновлення з утворенням монооксиду та діоксиду вуглецю, які, у свою чергу, залучаються до процесів непрямого відновлення та газифікації. Зростання парціального та сумарного тиску газової фази в центральних зонах окатиша створює умови для спрямованої дифузії відновлювальних газів до периферії частинки та практично повного використання вуглецю як хімічного реагента-відновника. Унаслідок цього до моменту переходу матеріалу в рідкий стан такі окатиші являють собою продукт із наперед сформованим ступенем металізації, тобто максимально підготовлений до завершальної стадії відновлення в горні доменної печі.

Експериментальні дослідження показали, що для окатишів, які містять 0,67 % вуглецю, після термічної обробки за температури 1000 °С у лабораторних умовах ступінь металізації досягає 9,25 %. Подальше зростання концентрації вуглецю в

структурі окатиша супроводжується монотонним підвищенням рівня металізації, а також істотною трансформацією його високотемпературних характеристик. Зокрема, температури початку плавлення, формування первинних шлаків, переходу до краплинного режиму течії та завершення шлакоутворення зростають відповідно на 65, 60, 40 і 40 °С, тоді як масова частка первинного шлаку зменшується з 17 до 9 %.

Паралельно було виконано цикл досліджень, спрямованих на отримання агломерату, легованого вуглецем. Встановлено, що шляхом цілеспрямованої варіації реакційної здатності, гранулометричного складу та витрат твердого палива можна сформувати агломераційний продукт із масовою часткою вуглецю в межах 1,5–4 %.

Експериментальним шляхом також визначено функціональну залежність ступеня металізації окатишів після термічної обробки (в умовах, максимально наближених до реальних умов перебування в доменній печі) від початкового вмісту вуглецю в їх складі. У межах дослідженого інтервалу концентрацій встановлено наявність стійкої прямої пропорційної кореляції між зазначеними величинами, що свідчить про монотонне зростання ступеня металізації зі збільшенням масової частки вуглецю в окатишах до початку термічної обробки. Отримана залежність характеризується високим ступенем апроксимації експериментальних даних та може бути використана як інженерно-аналітична основа для прогнозування рівня попереднього відновлення залізрудних матеріалів залежно від вуглецевого наповнення їх мікроструктури.

Технологічна доцільність застосування вуглецевмісних окатишів підтверджується також результатами раніше проведених дослідно-промислових плавок.

Разом із тим наявний масив експериментальних даних не дає змоги здійснити повноцінну кількісну оцінку ефективності використання залізрудних матеріалів з іншими, зокрема підвищеними, концентраціями вуглецю, а також визначити характер їх впливу на базові техніко-економічні показники доменної плавки. Окремого аналізу потребує також зіставлення ефективності використання вуглецю, інтегрованого в структуру окатишів, з ефективністю застосування вуглецю пиловугільного палива (ПВП).

З цією метою було застосовано спрощену методику розрахунку основних показників доменної плавки, розроблену проф. А. М. Раммом і апробовану в численних прогнозних та теоретичних дослідженнях. Як базові для розрахунків було прийнято усереднені за тривалий період експлуатаційні показники однієї з доменних печей, що функціонувала без подачі природного газу у фурменну зону.

Визначальним параметром у розрахункових сценаріях обрано ступінь металізації шихти, який у реальних умовах може бути забезпечений шляхом введення до її складу окатишів або інших огрудкованих матеріалів, що містять вуглець. У модельних варіантах величина цього параметра змінювалася в інтервалі від 1 до 6 % за сталої частки окатишів у шихті, що дорівнювала 40 %. Результати першого етапу розрахунків наведено в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Основні результати розрахунку показників доменної плавки при використанні в шихті 40% окатишів з різним змістом вуглецю

Параметри й показники	Ед. изм.	База	Вар.1	Вар. 2	Вар.3	Вар. 4	Вар. 5	Вар. 6
Зміст вуглецю в окатишах	%	0,0	0,3	0,6	1,0	1,3	1,6	1,9
Ступінь металізації окатишів	%	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15
Ступінь металізації шихти	%	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Прихід вуглецю з окатишами	кг/т чавуну	0,0	2,19	4,38	6,57	8,77	10,96	13,15
Витрата коксу	кг/т чавуну	668,1	665,0	661,9	658,8	655,7	652,6	649,4
Коефіцієнт заміни коксу	кг коксу/кг $C_{ост}$	-	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42
Сумарна витрата вуглецю палива ^{*)}	кг ІЗ/т чавуну	570,1	567,5	564,8	562,2	559,5	556,9	554,2
Витрата вуглецю на пряме відновлення	кг/т чавуну	112,5	111,5	110,5	109,4	108,4	107,4	106,4
Згоряє вуглець у фурм	кг/т чавуну	414,4	412,8	411,2	409,6	407,9	406,3	404,7
Розрахункова витрата дуття	м ³ /т чавуну	1713,4	1706,7	1700,0	1693,2	1686,5	1679,8	1673,0
Сполука сухого колошникового газу: Z_2	%	14,0	13,9	13,8	13,7	13,6	13,5	13,4
Z	%	27,3	27,4	27,4	27,5	27,6	27,6	27,7
H_2	%	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7
N_2	%	53,1	56,1	56,1	56,2	56,2	56,2	56,2
^{*)} - без обліку вуглецю, внесеного з окатишами								

Як впливає з узагальнених даних, наведених у табл. 4.7, підвищення масової частки вуглецю в структурі окатишів, за умови відповідного зростання інтегрального ступеня металізації шихти, зумовлює стійку тенденцію до зниження питомої витрати коксу приблизно на 3 кг на 1 т виробленого чавуну, що еквівалентно близько 0,45 %, на кожен додатковий відсоток металізації. Важливим з практичної точки зору є також встановлений факт, що для досягнення загального

ступеня металізації шихти на рівні 5–6 % за сталої частки окатишів у її складі, яка дорівнює 40 %, необхідний вміст вуглецю в самих окатишах повинен перебувати в інтервалі 1,6–1,9 %, що є цілком досяжним за сучасного рівня розвитку технологій огрудкування та теплової обробки.

Згідно з результатами розрахункових оцінок, зі збільшенням ступеня металізації шихти закономірно зменшується кількість вуглецю, що витрачається на процеси прямого відновлення оксидів заліза в горні доменної печі. Це пояснюється тим, що попереднє відновлення частини заліза в складі шихтових матеріалів супроводжується зменшенням сумарної кількості кисню, який необхідно видалити в зоні високих температур як з оксиду заліза(II), так і з більш стійких до відновлення складних оксидів, присутніх у мінеральній частині шихти. Відповідно, зменшується і потреба у витратах твердого вуглецю коксу, що традиційно використовується як основний реагент прямого відновлення.

Окремий інтерес становить коефіцієнт заміщення коксу, який визначається як відношення досягнутої економії коксу до кількості вуглецю, введенного до доменного процесу разом з окатишами. Аналіз даних табл. 4.8 свідчить, що в межах прийнятих у розрахунках параметрів цей коефіцієнт практично не залежить від вмісту вуглецю в окатишах і, відповідно, від рівня металізації шихти, та становить у середньому близько 1,42. Разом із тим зазначене значення не слід розглядати як універсальне, оскільки за інших температурних, дуттьових та газодинамічних режимів плавки, а також за зміненого мінералогічного та гранулометричного складу шихти, величина досягнутої економії коксу і відповідний коефіцієнт його заміщення можуть істотно варіюватися як у бік збільшення, так і в бік зменшення.

З метою порівняльної кількісної оцінки ефективності використання вуглецю, інтегрованого до складу окатишів, було виконано другу серію розрахунків із застосуванням ідентичної вихідної інформації, проте за умов подачі в горні доменної печі пиловугільного палива у кількості від 50 до 200 кг на 1 т чавуну. При цьому в усіх варіантах ступінь металізації шихти приймався рівним нулю, тобто використовувалися виключно неметалізовані залізородні матеріали. Як пиловугільне паливо було обрано концентрат худого вугілля.

Аналіз аналітичних співвідношень, що лежать в основі розрахункової методики, показує, що наявність вуглецю в структурі окатишів, забезпечуючи зростання ступеня металізації, опосередковано призводить до зменшення витрат коксового вуглецю, необхідного для реалізації реакцій прямого відновлення заліза в зоні плавлення.

Узагальнені результати другої серії розрахунків наведено в табл. 4.8. Як видно з даних табл. 4.8, зі збільшенням витрати пиловугільного палива коефіцієнт заміни коксу має тенденцію до незначного зниження та за умов, прийнятих у розрахунковій схемі, перебуває в інтервалі приблизно 1,12–1,17 кг коксу на 1 кг введенного пиловугільного палива.

Для забезпечення коректної порівняльності з результатами першого етапу досліджень, поряд із традиційним коефіцієнтом заміни коксу було додатково визначено аналогічний показник для вуглецю, що входить до складу

самовідновлювальних окатишів, що дало змогу зіставити ефективність різних шляхів введення відновника до доменного процесу з єдиних методичних позицій.

Таблиця 4.8 – Основні результати розрахунку показників доменної плавки на звичайній (не металізованій) шихті із вдмухуванням у горн пиловугільного палива

Параметри й показники	Ед. изм.	База	Вар. 1	Вар. 2	Вар. 3	Вар. 4
Витрата пиловугільного палива	кг/т чавуну	0	50	100	150	200
Витрата коксу	кг/т чавуну	668,1	609,2	552,2	497,0	443,5
Вноситься вуглецю пиловугільним паливом ($C_{\text{пут}}$)	кг/т чавуну	0,0	40,5	81,0	121,5	162,0
Коефіцієнт заміни коксу вугіллям	кг коксу/кг ПУТА	-	1,17	1,16	1,14	1,12
Коефіцієнт заміни коксу вуглецем ПУТА	кг коксу/кг $C_{\text{пут}}$	-	1,45	1,43	1,41	1,39
Сумарна витрата вуглецю палива	кг ІЗ/т чавуну	570,1	560,4	552,3	545,8	540,7
Витрата вуглецю на пряме відновлення	кг/т чавуну	112,5	104,6	97,4	90,7	84,5
Згоряє вуглецю у фурм	кг/т чавуну	414,4	372,0	330,7	290,3	250,8
Теоретична температура горіння	°З	2093,0	2042,0	1991,0	1940,0	1888,0
Відносна продуктивність	%	100,0	101,3	102,3	103,0	103,6
Розрахункова витрата дуття	м³/т чавуну	1713,4	1702,4	1695,6	1692,8	1693,8
Сполука сухого колошникового газу: 32	%	14,0	14,3	14,6	14,8	14,9
З	%	27,3	26,5	25,7	25,1	24,5
H ₂	%	2,6	3,1	3,5	4,0	4,5
N ₂	%	56,1	56,1	56,1	56,1	56,1

У діапазоні варіювання питомих витрат пиловугільного палива в межах 50–200 кг на 1 т чавуну середнє значення коефіцієнта заміщення коксу для цього виду палива становило близько 1,15, тоді як для вуглецю, інтегрованого до складу самовідновлювальних окатишів, відповідний показник досягав 1,42. Таким чином, було встановлено, що ефективність заміщення коксу вуглецем пиловугільного палива є практично еквівалентною ефективності заміщення коксу вуглецем, локалізованим у структурі окатишів, незважаючи на принципові відмінності у механізмах реалізації їх відновлювального потенціалу: у першому випадку — через газофазну взаємодію продуктів горіння та газифікації в зоні фурм, у другому —

шляхом безпосереднього твердофазного та газофазного контакту вуглецю з оксидами заліза всередині частинки огрудкованого матеріалу.

Розрахункова оцінка економії коксу при використанні вуглецевмісних окатишів виконувалася за припущенням практично повного залучення вуглецю, що міститься в їх об'ємі, до реакцій відновлення оксидів заліза. За експериментальних умов витрата таких окатишів становила близько 0,844 т на 1 т чавуну при середньому вмісті вуглецю 0,39 %, що відповідало введенню до шихти приблизно 3,3 кг вуглецю на тонну металу.

З урахуванням термодинамічних характеристик реакції відновлення оксиду заліза(II) твердим вуглицем було встановлено, що участь зазначеної кількості вуглецю супроводжується додатковими витратами тепла порядку 40–45 МДж на 1 т чавуну та утворенням певного об'єму монооксиду вуглецю. За умов, коли ступінь використання цього газу в межах шматка матеріалу наближається до 100 %, а в горновому газі становить близько 40 %, формується додаткова кількість відновлювального газу, еквівалентна приблизно 15 м³ на 1 т чавуну, яка залучається до процесів непрямого відновлення заліза.

Збільшення частки непрямого відновлення супроводжується відповідним зменшенням частки прямого відновлення, що зумовлює повернення в тепловий баланс доменної печі додаткової кількості теплоти, еквівалентної приблизно 60–65 МДж на 1 т чавуну. У перерахунку на умовний еквівалент вуглецю це відповідає економії близько 8,5 кг вуглецю на тонну металу.

З урахуванням безпосередньо введеного з окатишами вуглецю сумарна економія досягає майже 12 кг на 1 т чавуну. Це дозволяє оцінити коефіцієнт заміщення коксового вуглецю залишковим вуглицем окатишів на рівні близько 3,6, що свідчить про надзвичайно високу ефективність внутрішнього відновника. У перерахунку на масу скіпового коксу загальна економія становить орієнтовно 14–15 кг на 1 т чавуну.

Висновки до розділу

1. У ході досліджень ідентифіковано сукупність факторів, що лімітують інтенсивність відновних процесів у так званій «хімічно резервній» зоні доменної печі, та обґрунтовано можливість їх істотної інтенсифікації шляхом розвитку механізмів комбінованого (газофазного та твердофазного) відновлення за умови завантаження до агрегату самовідновлювальних огрудкованих залізорудних матеріалів, мікроструктура яких містить тонкодисперсно розподілений вуглець.

2. На підставі комплексу лабораторних та дослідно-промислових експериментів сформульовано технологічні засади виробництва самовідновлювальних окатишів із металургійними характеристиками, що відповідають вимогам сучасного доменного виробництва щодо міцності, термостійкості, відновлюваності та стабільності поведінки в умовах високотемпературної газодинамічної дії.

ВИСНОВКИ

1. Сформовано теоретико-методологічні засади цілеспрямованого модифікування металургійних характеристик залізорудних огрудкованих матеріалів, орієнтовані на забезпечення підвищеної технологічної ефективності процесів відновлення та плавлення у доменних печах і сталеплавильних агрегатах різного типу. Запропонована концепція ґрунтується на інженерному конструюванні фазово-структурного стану окатишів, агломерату та губчастого заліза шляхом індукованого формування таких морфологічних і текстурних особливостей мікроструктури, які забезпечують зростання механічної міцності у холодному стані та після відновно-термічної обробки, а також істотне покращення комплексу високотемпературних експлуатаційних показників.

Керування рівнем якості огрудкованих матеріалів реалізується через інтенсифікацію міжфазних фізико-хімічних взаємодій у гетерогенних системах типу «газ – тверда фаза» та «розплав – тверда фаза» із залученням функціональних добавок твердого палива та флюсів, що відіграють роль як реагентів, так і структуроутворювальних агентів. Подальший розвиток зазначеного науково-технологічного напрямку об'єктивно зумовлює необхідність комплексного дослідження потенціалу сучасних процесів агломерації, котунізації та металізації з метою реалізації керованого формування структури огрудкованих матеріалів із наперед заданим набором металургійно значущих властивостей.

2. Стосовно традиційної технологічної схеми окисного випалу залізорудних окатишів сформовано теоретичну основу інтенсифікації процесів масопереносу під час спікання рудновугільних композицій за рахунок внутрішньої генерації відновлювального газу в ході їх термічної обробки. Це зумовлює перехід оксидів заліза у високореакційноздатний, термодинамічно активований стан, у якому вони в контакті з флюсуючими компонентами утворюють первинні легкоплавкі сполуки, що відіграють визначальну роль у формуванні міжзернових зв'язків.

Системний аналіз сукупності фізико-хімічних явищ, зокрема процесів окиснення, декарбонізації, відновлення та структурного зміцнення, із залученням динамічної математичної моделі масо- та теплообміну в шарі окатишів, дозволив ідентифікувати приховані резерви, обумовлені кінетичним лімітуванням реакцій окиснення магнетиту та дисоціації карбонатів.

Вплив твердопаливних добавок на інтенсивність масообміну в системі «тверда фаза – розплав» проявляється насамперед на стадії зародження рідкої фази в системі «залізорудний концентрат – шлаковий розплав». Установлено, що середня температура початку плавлення практично не залежить від концентрації твердого палива в інтервалі 0,2–1,5 мас. %. Експериментально зафіксовано

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.В			
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	ВИСНОВКИ			
Розробив	Мантяжсенко							
Перевірив	Плотніков							
Н. контр.	Плотніков							
Затвердив	Бабошко				МТ-22-1			
					Літера	Аркцш	Аркцшів	
						1	2	

наявність термічного гістерезису в циклах нагрівання та охолодження, причому критичні температури фазових перетворень при нагріванні перевищують відповідні значення при охолодженні приблизно на 30 °С.

Для суперконцентратів у присутності вуглецевмісних компонентів кількість утвореного розплаву є незначною, тоді як за їх відсутності формування рідкої фази взагалі не відбувається, що свідчить про визначальну роль карботермічних факторів у ініціюванні плавлення.

3. На підставі інтегрального аналізу експериментальних даних щодо кінетики окиснення магнетиту та термічного розкладу кальциту в офлюсованих окатишах за неізотермічного режиму випалу з варіацією швидкості нагрівання встановлено, що інтенсифікація температурного підйому призводить до зниження ступеня окиснення магнетиту в області помірних температур та до зміщення зони максимального перебігу процесу в інтервал підвищених температур.

За таких умов окиснення магнетиту припиняється ще до повного видалення діоксиду вуглецю, що, своєю чергою, зумовлює зменшення парціального тиску кисню в газовому окиснювальному середовищі та зміну окисно-відновного потенціалу системи.

Результати промислових випробувань, проведених на агрегаті типу «решітка – трубчаста піч – охолоджувач», підтвердили, що збільшення коефіцієнта витрати повітря та зростання основності шихти супроводжується зниженням вмісту монооксиду заліза в готових окатишах на виході з печі, що інтерпретується як свідчення поглиблення ступеня окиснення магнетитової фази.

4. Еволюцію відновлювальних процесів у багатокомпонентних сумішах залізовмісних і вуглецевмісних матеріалів, а також закономірності утворення рідкої фази під час їх нагрівання в інертній атмосфері азоту досліджено методами диференційно-термічного аналізу та термогравіметрії.

Об'єктами дослідження слугували магнетитові, гематитові та гематито-лимонітові концентрати з добавками коксу й вугілля з підвищеним вмістом летких компонентів. Встановлено, що в системі «гематитовий концентрат – вугілля» формування розплаву відбувається за концентрації вуглецю 1,5–2,0 мас. %, тоді як для магнетитового концентрату відповідний інтервал становить 1,0–2,0 мас. % при середній температурі близько 1135 °С. Для гематито-лимонітового концентрату в суміші з 1 мас. % коксу рідка фаза з'являється за температури 1092–1095 °С.

Критичним температурним діапазоном, у якому фіксується максимальна швидкість втрати маси суміші магнетитового концентрату з вугіллям, є 800–850 °С, тоді як у присутності коксу процес деградації маси перебігає суттєво повільніше. Сукупність отриманих результатів переконливо засвідчує, що введення твердого палива до складу залізорудних концентратів ініціює розвиток реакцій вуглецево-термічного відновлення оксидів заліза, які істотно впливають на фазовий склад, структурний стан та технологічну поведінку огрудкованих матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Семененко Є. В., Медведєва О. В. Фізико-хімічні основи грануляції та огрудкування мінеральної сировини. – Дніпро : НТУ «Дніпровська політехніка», 2020.
2. Бойко М. С., Семененко Є. В. Технології огрудкування дрібнодисперсних матеріалів. – Дніпро, 2018.
3. Білецький В. С., Смирнов В. О. Технологія збагачення корисних копалин. Том 3. Спеціальні та допоміжні процеси. – Кривий Ріг, 2019.
4. Півняк Г. Г., Бондаренко В. І., Пілов П. І. Ресурсозберігаючі технології переробки мінеральної сировини. – Дніпро : НГУ, 2015.
5. Стебелько І. Є., Койфман О. О., Бондар О. В. Модернізація процесів дозування та огрудкування на випалювальних машинах. – 2024.
6. Нізяєв К. Г., Бойко М. М., Ковальов Д. Ю. Застосування технології DRI для виробництва композитних окатишів при утилізації відходів металургійного виробництва. – 2024.
7. Шульга А. О. Дослідження технології виробництва, металургійних властивостей та перспектив використання високоосновного агломерату. – 2025.
8. Горупаха В. В., Семенов Ю. С., Ващенко С. В. Особливості переробки тонкодисперсних залізовмісних відходів металургійного виробництва. – 2025.
9. Семенов Ю. С., Горупаха В. В., Ващенко С. В. Використання техногенної сировини в доменному виробництві. – 2023.
10. Ожогін В. В., Ковалевський І. А., Тарасюк Л. І. Спосіб і установка для переробки залізовмісних відходів металургійного виробництва. – 2019.
11. Lu L. Important Iron Ore Characteristics and Their Impacts on Sinter Quality – A Review // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 2015. – Vol. 32, No. 2. – P. 88–96.
12. Lu L., Ishiyama O. Recent Advances in Iron Ore Sintering // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. – 2016. – Vol. 125, No. 3.

					КНУ.РБ.136.26.113с-13.СВД			
Зм	Анк	№	Підпис	Дат	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ			
Розробл	Мантяженко							
Перевір	Плотніков							
Н	Плотніков							
Затвер	Бабошко							
						Пімен	Анквн	Анквнн
							1	3
						МТ-22-1		

13. Zhang Y., Liu B., You Z., Su Z., Luo W., Li G., Jiang T. Consolidation Behavior of High-Fe Iron Ore Sinters with Natural Basicity // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2016. – Vol. 37, No. 5.
14. Faria G. L., Tenório J. A. S., Jannotti N. A Geometallurgical Comparison Between Lump Ore and Iron Ore Pellets // *International Journal of Mineral Processing*. – 2015. – Vol. 137.
15. Jiang T., Li G., Qiu G. Iron Ore Pelletization Technology and Its Metallurgical Benefits // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2016.
16. Yang C., Zhu D., Pan J., Guo Z. Influence of Pellet Structure on Reduction Kinetics of Iron Ore Pellets // *ISIJ International*. – 2018.
17. Liu W., Zhu D., Pan J., Guo Z. Metallurgical Properties of Fluxed Iron Ore Pellets Under Simulated Blast Furnace Conditions // *ISIJ International*. – 2020.
18. Kawatra S. K., Ripke S. J. Pelletizing of Iron Ores and Concentrates // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2015.
19. Pietsch W. Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment. – Weinheim : Wiley-VCH, 2016.
20. Meyer K. Pelletizing of Iron Ores. – Berlin : Springer, 2018.
21. Halt J., Eklund N. Influence of Bentonite on Physical and Metallurgical Properties of Iron Ore Pellets // *Powder Technology*. – 2017.
22. Forsmo S. P. E., Apelqvist A. J., Björkman B., Samskog P. Binding Mechanisms in Wet Iron Ore Green Pellets // *Powder Technology*. – 2016.
23. Umadevi T., Deodar A., Mahapatra P. C. Influence of Pellet Basicity on Blast Furnace Performance // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2017.
24. Ahmed H., Viswanathan N. Effect of Flux Additions on Iron Ore Pellet Quality // *Metallurgical Research & Technology*. – 2019.
25. Dwarapudi S., Ghosh T. K., Shankar A. Influence of Firing Temperature on Pellet Strength and Reducibility // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2018.
26. Halt J. K., Jonsson C. Optimization of Pellet Induration Parameters for Enhanced Productivity // *Minerals Engineering*. – 2020.

27. Rao M., Gupta R. Mathematical Modeling of Iron Ore Pellet Induration Process // *Steel Research International*. – 2017.
28. Pal J., Ghorai S. Utilization of Iron Bearing Wastes in Pellet Production // *Journal of Cleaner Production*. – 2019.
29. Das S., Chatterjee A. Sustainable Pellet Production from Ultra-Fine Iron Ore Concentrates // *Minerals*. – 2021.
30. Pan J., Zhu D., Yang C. Improvement of High-Temperature Properties of Iron Ore Pellets // *ISIJ International*. – 2022.
31. Van der Merwe E. M., Pistorius P. C. Iron Ore Agglomeration for Blast Furnace and Direct Reduction Processes // *Minerals Engineering*. – 2018.
32. Ahmed M., Viswanathan N. Effect of Porosity on Reduction Behavior of Iron Ore Pellets // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2020.
33. Li G., Jiang T., Peng Z. Optimization of Pellet Metallurgical Performance Through Flux Design // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2021.
34. Zhu D., Pan J., Guo Z. High Temperature Softening and Melting Properties of Iron Ore Pellets // *ISIJ International*. – 2019.
35. Forsmo S. P. E. Pellet Quality Control and Optimization in Modern Pellet Plants // *Minerals Engineering*. – 2018.
36. Hooey L., Sterneland J. Development of Pellet Feed Preparation Technologies // *Powder Technology*. – 2019.
37. Umadevi T., Lobo A., Mahapatra P. Optimization of Blast Furnace Burden with High Quality Pellets // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2020.
38. Pal J., Das B. Recycling of Iron Bearing Industrial Wastes in Pellet Production // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2021.
39. Chatterjee A. Agglomeration Technologies for Iron Ore Fines Utilization. – New Delhi : PHI Learning, 2017.