УДК 669.162.1: 669.046

***Е.В. Ширяева*[1], *Г.С. Подгородецкий*[1], *Т.Я. Малышева*[1], *В.Б. Горбунов*[1], *А.В. Заводяный*[2], *А.Н.Шаповалов*[2]**

[1] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Новотроицкй филиал

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЩЕЛОЧНОГО КРАСНОГО ШЛАМА НА СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ АГЛОМЕРАТА ИЗ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ОАО «УРАЛЬСКАЯ СТАЛЬ»

Аннотация. Установлено влияние низкощелочного красного шлама на минералогический состав и физико-механические свойства агломератов из руд железистых кварцитов ОАО «Уральская Сталь». На стадии грануляции добавка тонкодисперсной массы низкощелочного красного шлама изменяет соотношение мелкой и крупной фракции шихты в сторону увеличения крупной. Рост прочности и снижение истираемости агломератов происходит за счет замены в их составе силикатных связок на ферритные.

Ключевые слова: красный шлам, агломерация, отходы, аглочаша, аглошихта, исследование микроструктуры, низкощелочной красный шлам, прочность на удар, истираемость, ферритная связка, силикатная связка.

***E.V. Schiryaeva*[1], *G.S. Podgorodetskiy*[1], *T.Ya. Malyscheva*[1], *V.B. Gorbunov*[1], *A.V. Zavodyaniy*[2], *A.N. Schapovalov*[2]**

[1] National University of Science and Technology “MISiS”
[2] National University of Science and Technology “MISiS”, Novotroitsk branch

INFLUENCE OF LOW ALKALINE RED MUD ON THE PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF THE AGGLOMERATES FROM THE CHARGE MATERIALS JSC “URAL STEEL”

Abstract. The influence of a low alkaline red mud on the mineralogical composition and physico-mechanical properties of the sinter of banded iron ore JSC “Ural Steel” is determined. Additive of fine low alkaline red mud in step batch pelletizing changes the ratio of fine and coarse fractions charge upwards large. The growth of strength and reduced abrasion of the sinter is due to the change in the composition of the silicate bond on ferritic bond.

Keywords: red mud, sintering, residues, sinter pot, sinter burden, microstructural examination, low-alkali red mud, impact resistance, abrasion strength, ferrite bond, silicate bond.

E-MAIL: shiryaevaelena1@gmail.com

Спекание железорудной аглошихты в процессе термической обработки завершается при прочих равных условиях получением кускового продукта определенного минерального состава, макро- и микроструктуры [1 – 3]. Окислительно-восстановительные условия процесса производства железорудного агломерата предполагают возможность получения готового продукта различного минералогического состава с заранее заданными металлургическими свойствами. Кроме того, одним из методов решения задач повышения качества агломерата является использование различных железосодержащих добавок в агломерационную шихту. Среди добавок, влияющих на физико-механические свойства агломератов, долгое время представляли интерес красные шламы, которые являются отходами глиноземного производства, образующимися при переработке бокситов. Однако отсутствие единого мнения по поводу их влияния на свойства агломератов и высокое содержание в их составе оксидов натрия и калия, до 4 – 6 % (по массе), определило отсутствие к настоящему времени разработанных способов их утилизации в черной металлургии [4, 5].

Тем не менее, особенностью красных шламов является их тонкодисперсная микроструктура, способная значительно активировать процессы твердофазного спекания железосодержащих аглошихт. Дисперсная масса содержит в своем составе, кроме гематита, большое количество нерудных компонентов в виде оксидов кремния, кальция, алюминия, титана и щелочей Na_2O и K_2O, являющихся расплавообразующими компонентами шихты.

С учетом минералообразующих возможностей красных шламов в настоящей работе с целью повышения прочностных свойств агломератов были использованы так называемые низкощелочные красные шламы (НКШ), полученные путем обработки обычного крас-

ного шлама Уральского алюминиевого завода известковым молоком в реакторе проточного типа при температуре 80 °С. Химический состав низкощелочного красного шлама приведен в ниже, % (по массе):

Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	ППП
36,8	7,9	21,9	10,8	0,8	0,15	0,85	3,8	0,75	2,8

В настоящей работе приводятся результаты изучения влияния добавок НКШ на минералогический состав и физико-механические свойства офлюсованного агломерата, полученного из промышленной шихты ОАО «Уральская Сталь», в составе которой преобладают аглоруды и концентраты тугоплавких железистых кварцитов Михайловского и Лебединского горно-обогатительных комбинатов (табл. 1).

Опытные спекания агломерата проведены на базе аглодоменной лаборатории ОАО «Уральская Сталь» на аглочаше диаметром 210 мм, высота слоя – 300 мм, разряжение – 450 мм вод. ст. В опытных спеканиях основность шихты (CaO/SiO_2) поддерживалась равной 1,65, что соответствовало текущей основности промышленного агломерата. Добавка в аглошихту низкощелочного красного шлама в опытах менялась от 1 до 7 % с шагом 2 %. Спекания выполнены при постоянном составе рудной части шихты, % (по массе): 57 Михайловского концентрата; 29 Бакальской аглоруды; 2,3 окалины; 3,3 мелочи брикетов; 1,3 колошниковой пыли; 5 отсева агломерата; 2,1 собственного шлама КОШ; 28 возврата.

Поскольку газодинамику процесса спекания агломерата определяет макро- и микроструктура окомкованной шихты, предварительно был проведен анализ влияния НКШ на процесс окомкования аглошихты методом рассева на фракции +5; 2,5 – 5; –2,5 мм. При этом установлено, что с увеличением количества добавки НКШ снижается содержание мелкой фракции (–2,5 мм) и растет содержание крупных фракций (табл. 2).

В качестве интегрального показателя степени окомкования шихты использован среднегармонический диаметр гранул $d_э$, рассчитанный по данным рассева [6]:

$$d_э = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{d_i} \frac{q_i}{\sum q_i}};\ d_i = \frac{d_- + d_+}{2},$$

где q_i – содержание частиц i-й фракции, доли ед.; d_i – диаметр i-й фракции, мм; d_-, d_+ – нижний и верхний размер гранул фракции, мм

Таблица 1

Химический состав шихтовых материалов, % (по массе)

Наименование сырья	Fe	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	MnO	S	P_2O_5	TiO_2	Na_2O	K_2O	ППП
Аглоруда Бакальская	30,20	35,61	3,58	6,58	4,22	1,90	11,40	0,93	0,17	0,06	0,12	0,12	0,42	34,53
Аглоруда Михайловская	53,20	8,46	66,60	14,80	1,73	1,27	0,54	0,06	0,42	0,04	0,07	0,11	0,02	4,79
Шлам КОШ	59,20	22,47	59,60	6,00	4,90	0,44	0,93	0,23	0,18	0,05	0,03	0,15	0,10	5,22
Концентрат ЛебГОКа	67,90	28,44	65,40	4,20	0,45	0,30	0,58	0,04	0,06	0,03	0,03	0,12	0,04	0
Отсев окатышей Михайловского ГОКа	63,00	1,21	88,70	9,10	0,69	0,17	0,48	0,02	0,01	0,05	0,02	0	0	0
Отсев агломерата (возврат)	52,40	10,70	62,97	8,30	13,70	0,83	1,95	0,21	0,05	0,05	0,04	0,12	0,11	0
Мелочь брикетов	83,00	21,34	0	5,60	1,50	1,00	0,77	0,05	0,02	0,04	0,14	0,16	0,05	1,20
Колошниковая пыль	35,70	11,97	37,70	8,85	9,00	1,20	2,10	0,22	0,28	0,05	0,06	0,15	0,52	26,72
Окалина	60,70	48,43	32,90	2,14	0,72	0,60	0,70	0,80	0,03	0,03	0,04	0,13	0,03	0
Известняк	1,30	0	1,84	0,90	53,80	0,19	0,42	0	0,01	0,05	0,00	0,10	0,03	42,05
Красный шлам низкощелочнной	25,76	0	36,80	7,90	21,90	10,80	0,80	0,27	1,12	0,75	3,80	0,85	0,15	13,50

Таблица 2

Гранулометрический состав окомкованной шихты, % (по массе)

Фракция, мм	Шихта					
	База	1 % НКШ	3 % НКШ	5 % НКШ	7 % НКШ	15 % НКШ
+ 5	38,5	41,3	42,5	49,5	43,7	53,4
2,5 – 5	30,8	36,6	43,3	39,2	47,7	42,5
–2,5	30,6	22,0	14,1	11,2	8,4	4,1

Результаты расчета эквивалентного диаметра гранул ($d_э$) шихты с различным количеством красного шлама подтверждают тенденцию увеличения степени окомкования исходной шихты с ростом количества добавляемого НКШ (рис. 1).

В результате спекания аглошихты с различным содержанием НКШ были получены агломераты, в химическом составе которых при незначительном колебании основности от 1,5 до 1,9 с ростом количества НКШ в агломератах снижалось содержание железа от 52,2 до 49,1 % (по массе). При этом возрастала доля расплавообразующих компонентов: оксидов кальция, алюминия, титана и магния при постоянном содержании оксида кремния (табл. 3).

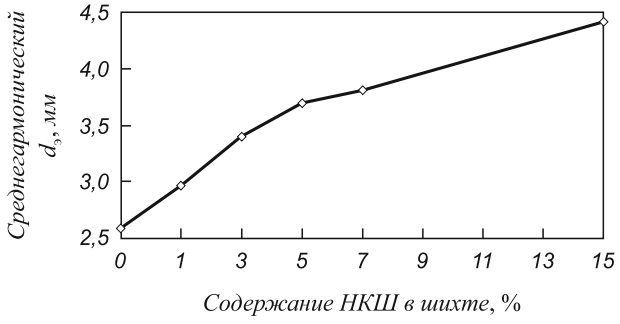

Рис. 1 Изменение эквивалентного диаметра гранул шихты с увеличением количества красного шлама в аглошихте, %

Для определения прочностных свойств агломератов с различным содержанием низкощелочного красного шлама в шихте проводился отбор проб согласно ГОСТ 26136-84. Анализ рассева спеченного агломерата после трехкратного сбрасывания свидетельствовал об увеличении в составе готовой продукции количества крупной фракции (+40 мм) и снижении мелкой (–5 мм) (табл. 4).

Барабанную прочность и истираемость определяли по ГОСТ 15137-77. Результаты барабанных испытаний представлены в табл. 5 и проиллюстрированы на рис. 2.

Полученные результаты физико-механических свойств агломератов с добавкой низкощелочнных красных шламов свидетельствуют о положительной роли НКШ в процессе упрочнения агломератов.

Для определения эволюции минерального состава агломерата с различными добавками НКШ, после окончания процесса спекания и охлаждения вручную

Таблица 3

Химический состав агломерата с добавками НКШ, % (по массе)

Агломерат	$Fe_{общ}$	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	S	P_2O_5	Основность
Базовый	52,2	11,4	8,6	0,96	13,9	1,63	0,06	0,04	0,06	1,6
1 % НКШ	53,5	10,9	8,6	0,83	13,1	1,93	0,08	0,02	0,05	1,5
3 % НКШ	51,7	8,56	8,3	0,96	14,3	2,2	0,13	0,03	0,06	1,7
5 % НКШ	50,9	9,67	8,8	1,14	14,7	1,76	0,2	0,03	0,07	1,7
7 % НКШ	49,1	11,3	8,3	1,26	15,4	1,7	0,21	0,03	0,07	1,9

Таблица 4

Рассев спеченного агломерата, % (по массе)

Фракция, мм	Агломерат				
	База	1 % НКШ	3 % НКШ	5 % НКШ	7 % НКШ
+40	30,4	38,5	50,8	39,1	48,2
20 – 40	18,5	18,4	12,4	19,9	13,3
10 – 20	17,2	19,6	15,8	19,7	14,9
5 – 10	12,4	7,9	7,9	8,3	9,1
–5	21,6	15,6	13,2	13,0	14,6

Таблица 5

Механические свойства агломерата с добавками НКШ, % (по массе)

Фракция, мм	Агломерат				
	База	1 % НКШ	3 % НКШ	5 % НКШ	7 % НКШ
+5	61,62	63,5	66,1	74,3	69,1
–0,5	7,6	7,9	6,6	4,3	5,8

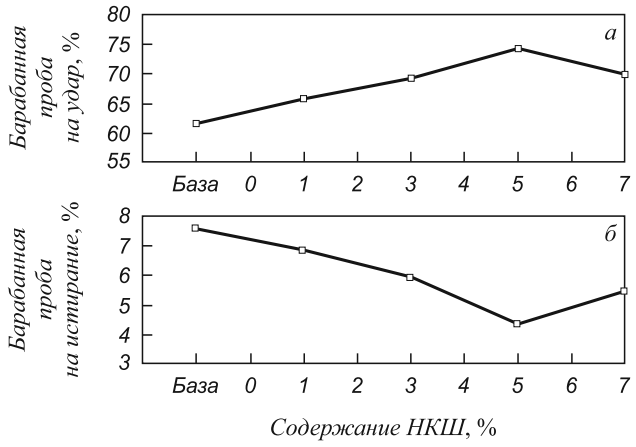

Рис. 2 Механические свойства агломерата после испытаний по ГОСТ 15137-77:
а – прочность на удар после барабанного испытания агломерата, %;
б – прочность на истирание после барабанного испытания агломерата, %

отбирались пробы преимущественно из нижних слоев аглопирога, где глубина взаимодействия компонентов шихты была максимальной.

Оптический анализ минерального состава и микроструктуры агломератов исследован с помощью микроскопа фирмы Carl Zeiss. Состав и количество железосодержащих фаз определены методом мессбауэровской спектроскопии. Для получения мессбауэровских спектров использовался спектрометр MS-1104 Em.

В составе базового агломерата рудная фаза представлена магнетитом Fe_3O_4, связкой магнетитовых кристаллов является стеклофаза. Практически все исследованные образцы базового агломерата представляют собой двухфазную минеральную систему: магнетит – силикатная связка (рис. 3). Исключение представляют продукты частичного разрушения крупных фракций шихты, где, например, на месте флюса сохраняется плотная композиция кристаллов полукальцевого феррита $CaFe_4O_7$ с двукальциевым силикатом Ca_2SiO_4, появившаяся на стадии твердофазного спекания.

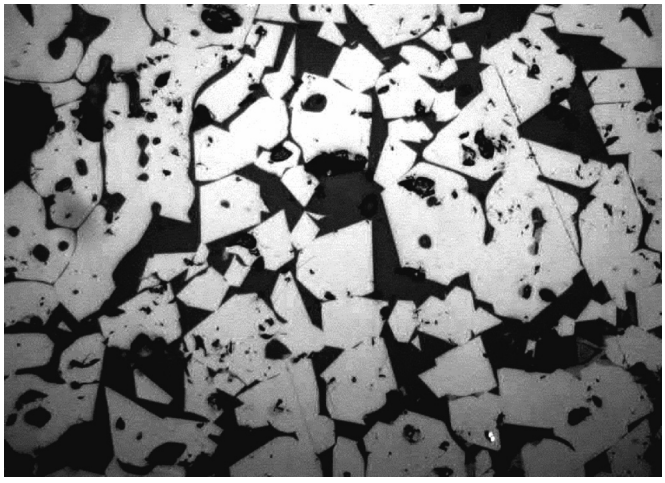

Рис. 3 Микроструктура базового агломерата. Магнетит – белый*, стеклофаза – серая. Отраженный свет, ×500.

* Во всех исследованных шлифах кристаллы магнетита имеют белый цвет

При добавлении в аглошихту 1 % НКШ меняется только состав и микроструктура стеклофазы. В ее объемах появляются мелкие кристаллы ферритной фазы, образовавшиеся при охлаждении железосиликатного расплава. В силикатной связке отсутствуют контакты феррита с магнетитом, поэтому носителем прочности агломерата остается стеклофаза, армированная игольчатыми кристаллами феррита (рис. 4).

Увеличение в составе аглошихты низкощелочного красного шлама до 3 % заметно меняет направление минералообразования агломерата в целом. Агломерат превращается в трехкомпонентную минеральную композицию, состоящую из магнетита, феррита и стеклофазы. Меняется роль ферритной фазы. Ее пластинчатые кристаллы, образовавшиеся на контакте магнетита с железосиликатным расплавом, становятся основной связкой рудных зерен. Количество остаточного расплава в виде стеклофазы наблюдается в петлях ферритных кристаллов (рис. 5).

Микроструктура агломератов принципиально меняется при увеличении в их составе НКШ до 5 и 7 %. В этом случае нерудные компоненты низкощелочного красного шлама становятся определяющими в процессе расплавообразования в зонах жидкофазного спекания агломерата. В расплаве увеличивается количество силикатообразующих компонентов шихты. На стадии охлаждения агломерата на контакте железосиликатного расплава и окисляющихся с поверхности зерен магнетита зарождаются и растут кристаллы алюмосиликоферритной фазы, выполняя в этом случае роль связки рудных зерен (рис. 6, *а*).

Соотношение магнетита, алюмосиликоферрита и стеклофазы в объемах агломератов с 5 и 7 % НКШ зависит от состава и структуры гранулированных объемов шихты. Однако во всех исследованных образцах агло-

Рис. 4. Микроструктура агломерата с добавкой 1 % НКШ. Стеклофаза – серая, игольчатые кристаллы феррита – светлосерые. Отраженный свет, ×500

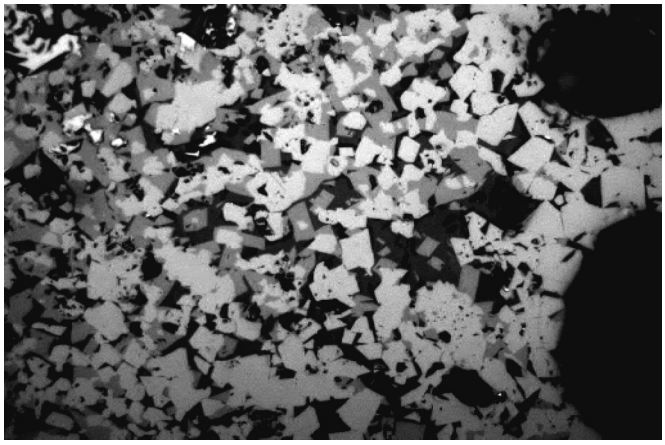

Рис. 5 Микроструктура агломерата с добавкой 3 % НКШ. Ферриты – светлосерые пластинчатые кристаллы, стеклофаза – темносерые. Отраженный свет, ×500

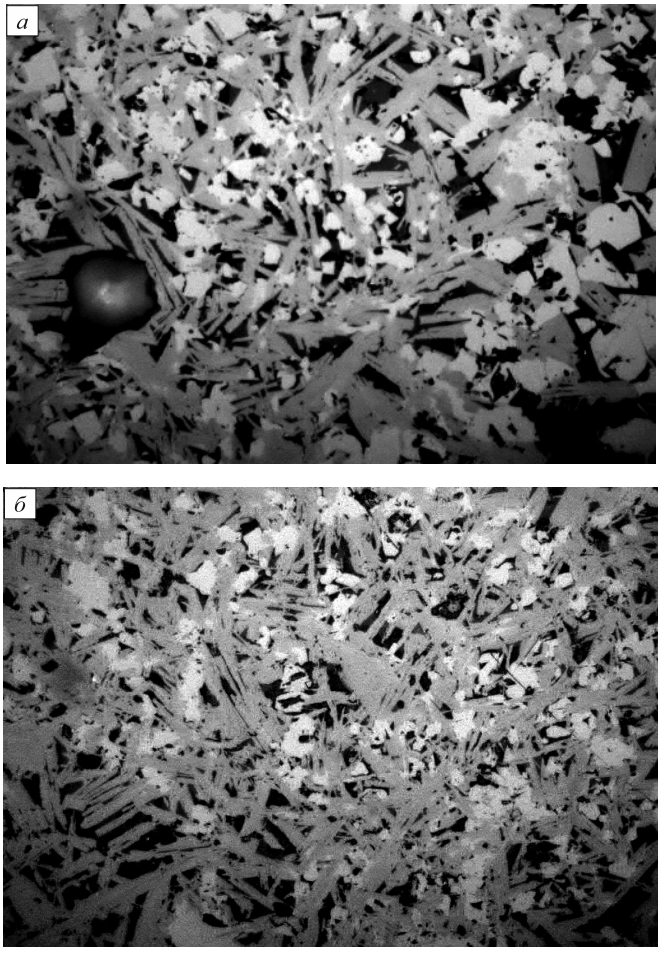

Рис. 6. Микроструктура агломерата с добавлением НКШ, % (по массе):
а – 5; *б* – 7. Остаточные зерна магнетита – белые, феррит – серый, стеклофаза – темносерая. Отраженный свет, ×500

мератов общее количество ферритных связок преобладает над стелофазой (рис. 6, *б*).

Качественное и количественное изменение микроструктуры агломератов с добавками низкощелочного красного шлама подтверждается результатами анализа минерального состава методом мессбауэровской спектроскопии (рис. 7). Четко подтверждаются, установленные оптически, фазовые превращения рудных, ферритных и силикатных фаз с ростом в составе шихты НКШ. Процесс ферритообразования в составе связок агломератов уже при 1 % НКШ сопровождается снижением количества магнетита, поскольку на образование алюмосиликоферрита расходуется железо магнетита. Увеличение в связках ферритной фазы является причиной снижения в агломератах количества стеклофазы. Это связано с тем, что в составе алюмосиликоферрита обнаружено до 10 % (по массе) оксида кремния.

Таким образом, при спекании многокомпонентной шихты на основе аглоруд и концентратов железистых кварцитов установлен механизм упрочнения агломератов с добавкой низкощелочного красного шлама. Тонкодисперсная масса низкощелочного красного шлама в высокотемпературной зоне спекания переходит в железосиликатный расплав агломератов и при охлаждении является причиной появления в агломератах алюмосиликоферритной связки. Увеличение содержания в связке агломератов алюмосиликоферритов и снижение при этом количества стеклофазы сопровождается ростом прочностных свойств агломератов.

Выводы. Изучено влияние добавок низкощелочного красного шлама в количестве от 1 до 7 % на процесс спекания промышленной шихты ОАО «Уральская Сталь», состоящей преимущественно из руд и концентратов железистых кварцитов.

Добавки тонкодисперсного низкощелочного красного шлама изменяют механизм грануляции железорудной аглошихты. С увеличением в составе шихты НКШ увеличивается количество крупной фракции и уменьшается доля мелкой.

При спекании аглошихты с низкощелочным красным шламом меняется направление минералообразования агломератов. С ростом в шихте количества НКШ в со-

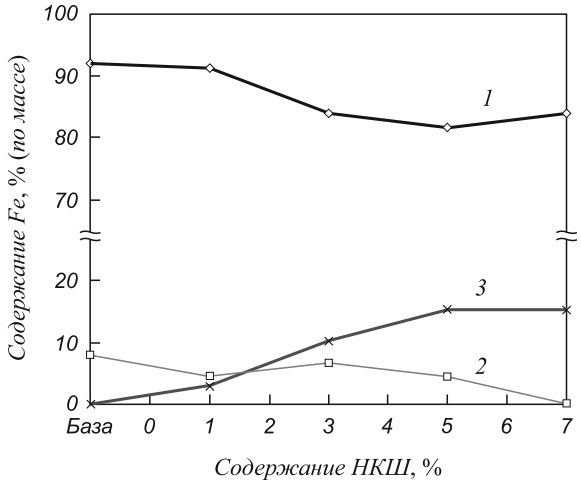

Рис. 7. Содержание железа в основных фазовых составляющих агломерата, %:
1 – магнетит + гематит; *2* – стеклофаза; *3* – алюмосиликоферрит

ставе готовой продукции происходит замена аморфных силикатных связок на кристаллические ферритные. Изменение минерального состава и микроструктуры связок рудных зерен является главной причиной роста прочности готовой продукции.

Проведенное исследование на примере руд железистых кварцитов предполагает, что тонкодисперсная масса НКШ, обладающая высокой удельной поверхностью и высокими реакционными свойствами, позволит получать агломераты высоких физико-механических свойств из железных руд различных генетических типов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации. – М.: Металлургия, 1974. – 288 с.
2. Коротич В.И., Фролов Ю.А., Бездежский Г.Н. Агломерация рудных материалов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2003. – 400 с.
3. Малышева Т.Я. Железорудное сырье: упрочнение при термообработке. – М.: Наука, 1988. – 198 с.
4. Утков В.А., Леонтьев Л.И. // Сталь. 2005. № 9. С. 2 – 4.
5. Овчинников Н.А., Бугаев К.М., Дмитриев В.С. и др. Об утилизации красных шламов глиноземного производства технологиями агломерации доменного, глиноземного и цементного производства. // «Сб. научн. тр. НТК на Николаевском глиноземном заводе». – Николаев, 2000.
6. Кривенко С.В // Наукові праці ДонНТУ. Металургія. 2009. Вип. 11 (159). С. 13 – 23.

© 2014 г. *Е.В. Ширяева, Г.С. Подгородецкий, Т.Я. Малышева, В.Б. Горбунов, А.В. Заводяный, А.Н.Шаповалов*
Поступила 17 октября 2013 г.

УДК 669.184.244

***А.Н. Смирнов*[1], *В.Г. Ефимова*[2], *А.В. Кравченко*[1]**

[1] Донецкий национальный технический университет
[2] Киевский политехнический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВСПЛЫТИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОДУВКЕ АРГОНОМ ЖИДКОЙ ВАННЫ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША МНЛЗ. СООБЩЕНИЕ 2

Аннотация. С использованием физического моделирования проведен анализ перемешивания металла и шлака в месте выхода пузырей аргона в атмосферу. Установлено, что наилучшие результаты достигаются при пузырьковом режиме продувки с расходом 10 – 12 л/мин и диаметре пузырьков в момент достижения ими шлаковой фазы на уровне 3,25 мм. При этом масса капель металла, захваченных в шлак, составляет 0,6 г, скорость их перемещения в шлаковой фазе – 1 м/с, глубина проникновения – 3 см и резидентное время 0,4 с, что создает оптимальные условия для рафинирования стали в промежуточном ковше. Показано, что при данных параметрах продувки в течение 1 мин линией тока выносится около 50 л или 350 кг стали.

Ключевые слова: неметаллические включения, промежуточный ковш, продувка аргоном, пузырек, фурма, моделирование.

***A.N. Smirnov*[1], *V.G. Efimova*[2], *A.V. Kravchenko*[1]**

[1] National Technical University of Donetsk
[2] Kiev Polytechnic Institute

STUDYCONDITIONS OF NON-METALLIC INCLUSIONS FLOTATION DURING ARGON INJECTION OF LIQUID BATH TUNDISH CCM. REPORT 2

Abstract. Since using physical modeling analysis the phenomenon of mixing metal and slag in the place argon bubbles output into atmosphere had been explored.It was found that the best results are achieved when the bubble flow purge mode and a diameter of bubbles when they reach the slag phase at 3.25 mm. The mass of the droplets of metal trapped in the slag is 0,6 g, the rate of movement in the slag phase is 1 m/s, while the penetration depth is 3 cm and a residence time is 0,4 sec, which provides optimum conditions for refining of steel in an intermediate ladle.This creates optimum conditions for refining of steel in the tundish. It is shown that under these parameters purge during 1 minute, current line imposed about 50 liters or 350 kg of steel.

Keywords: non-metallic inclusions, tundish, argon blowing, bubble, purging plug, modeling.

E-mail: smirnov@telenet.dn.ua

В практике производстве качественных марок стали, которые имеют дополнительные ограничения по содержанию неметаллических включений, особое значение имеет рафинирующая продувка стали, которая обеспечивает их всплытие в шлак [1]. Минимизация количества неметаллических включений в разливаемой