

УДК 669.1.022

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ФЛЮСОВ ХАЛИЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АГЛОМЕРАТА*

Шаповалов А.Н.¹, к.т.н., доцент кафедры металлургических технологий
и оборудования (alshapo@yandex.ru)

Овчинникова Е.В.², аспирант кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий

Горбунов В.Б.², к.т.н., доцент кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий

¹ Новотроицкий филиал НИТУ «МИСиС»

(426359, Россия, Оренбургская обл., Новотроицк, ул. Фрунзе, 8)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Рассмотрены металлургические свойства магнезиальных флюсов Халиловского месторождения с различным соотношением в составе магнезита и серпентина. Приведены результаты лабораторных экспериментов по исследованию влияния магнезиальных флюсов Халиловского месторождения с различным содержанием магнезита на показатели производства агломерата из руд Курской магнитной аномалии в условиях АО «Уральская Сталь». Установлено, что применение опытных флюсов способствует упрочнению агломерата, повышению выхода годного и удельной производительности. Так, при использовании опытных флюсов взамен Бакальского сидерита обеспечивается увеличение выхода годного агломерата на 3 – 5 % (отн.) в результате ускорения твердофазных реакций с участием магнезита и серпентина. При этом удельная производительность по годному агломерату увеличивается с 1,04 до 1,08 – 1,15 т/(м²·ч), т. е. на 4 – 10 % (отн.). Использование опытных магнезиальных флюсов способствует повышению барабанной прочности агломерата: прочность на удар повышается в среднем на 4 – 6 % (абс.), а показатель прочности к истиранию снижается на 0,6 – 0,8 % (абс.). Улучшение прочностных характеристик агломерата при использовании магнезиальных флюсов Халиловского месторождения происходит благодаря образованию «армирующей» ферритной связки, а также гомогенизации затвердевающего расплава и кристаллизации его в виде стеклофазы ранкинитового состава, в совокупности ограничивающих процессы образования β -Ca₂SiO₄. Результаты опытных спеканий подтвердили возможность использования опытных флюсов при производстве магнезиального агломерата в условиях агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» без изменения технологии производства. Для условий АО «Уральская Сталь» рациональным вариантом является использование магнезиального флюса Халиловского месторождения с содержанием магнезита 50 %. Замена сидерита Бакальского месторождения при производстве агломерата с 2 % MgO на магнезиальный флюс Халиловского месторождения с содержанием 50 % магнезита обеспечивает повышение выхода годного на 4 – 5 %, увеличение барабанной прочности на 5 – 6 % и рост удельной производительности на 8 – 10 % при сохранении содержания железа на уровне «базового» периода.

Ключевые слова: магнезит, серпентин, магнезиальный флюс, агломерационная шихта, окомкование, агломерация.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-7-548-556

Известно, что на эффективность доменной плавки определяющее влияние оказывают качество шихтовых материалов и шлаковый режим. Управление свойствами шлакового расплава становится возможным благодаря подбору химического и минералогического составов компонентов доменной шихты (агломерата и окатышей), а также их соотношения [1 – 3]. При этом одним из ключевых факторов повышения эффективности доменной плавки является оптимизация основности и содержания магнезии в шлаке [1 – 12]. В практике агломерационного производства в качестве источников магнезии применяют различные материалы на основе магнезита, доломита, оливина, дунита, серпентина и других, которые включают в состав шихты для произ-

водства агломерата или окатышей [13 – 16]. При этом выбор магнезиального материала осуществляется, исходя из его химического и минералогического состава, свойств и транспортной доступности.

В качестве магнезиального компонента при производстве железорудного агломерата в условиях АО «Уральская Сталь» используются сидеритовые руды Бакальского месторождения с содержанием 30 – 32 % Fe и 10 – 12 % MgO. Данный материал имеет нестабильный химический состав и повышенное содержание крупных фракций (более 10 мм), что отрицательно сказывается на показателях агломерационного процесса и качестве агломерата. При этом в непосредственной близости от АО «Уральская Сталь», на территории Орско-Халиловского рудного района, разрабатывается Халиловское месторождение серпентинитомagneзитов с содержанием до 40 % MgO. С целью оценки возмож-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по проекту № 11.2054.2017/4.6 в рамках государственного задания на 2017–2019 гг.

ности и эффективности применения магнезиальных флюсов из серпентинитомagneзитов Халиловского месторождения для производства агломерата в условиях АО «Уральская Сталь» в работе проведено исследование влияния магнезиального флюса (с различным содержанием магнезита) на показатели агломерационного процесса и качество агломерата.

Халиловское месторождение относится к группе ультраосновных горных пород (ультрабазитов), подгруппе дунита-перидотита-пироксена. Продуктом гидротермального изменения ультраосновных пород является серпентинитомagneзит, основным рудообразующим минералом которого является серпентин ($\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\text{OH}_6$). Его доля в руде составляет 55 – 90 %, сопутствующими являются карбонаты – доломит (10 – 14 %) и магнезит (5 – 40 %) [17, 18]. В зарубежной практике подобные магнезиальные добавки (дунит, серпентин, пироксенит, перидотит и др.) получили широкое распространение ввиду заметного улучшения технико-экономических показателей как агломерационного процесса, так и доменной плавки [4, 6, 13 – 16, 19 – 22].

Усредненные данные о химическом составе серпентинитомagneзитов Халиловского месторождения в сравнении с сидеритами Бакальского месторождения, применяемыми в качестве магнезиального компонента агломерационной шихты, представлены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что серпентинитомagneзит отличается высоким содержанием магнезии, большей чистотой по содержанию вредных примесей и значительно меньшими потерями при прокаливании в сравнении с Бакальским сидеритом. Однако он также обладает высоким содержанием кремнезема, что ведет к снижению содержания железа в агломерате [15].

Помимо химического состава, большое значение имеет и минералогия материала, поскольку именно она определяет его поведение в высокотемпературных условиях агломерационного процесса, а это, в свою очередь, позволяет подобрать наиболее эффективные параметры спекания. При моделировании поведения серпентинитомagneзита в температурных условиях агломерационного процесса было выявлено, что в результате дегидратации происходит разрушение структуры серпентина

с образованием аморфных масс кремния и магнезия [23]. Подобная аморфизация в процессе спекания может способствовать образованию в структуре агломерата сложных силикатов (пироксенов и оливинов [19]), тем самым предотвращая образование двухкальциевого силиката нестабильной β -модификации, претерпевающей полиморфное превращение [1, 3, 15, 24]. Кроме того, при нагреве серпентинитомagneзита до температур более 800 °С происходит образование форстерита с выделением тепла (750 кДж/кг), что положительно влияет на тепловые условия спекания [23].

Разработка Халиловского месторождения серпентинитомagneзитов ведется АО «Литосфера» открытым способом. Действующее на месторождении дробильное, сортировочное и обогащательное оборудование позволяет получать магнезиальный флюс крупностью 0 – 3 мм с различным соотношением серпентина и магнезита. Учитывая имеющиеся возможности по обогащению сырого серпентинитомagneзита, в качестве опытных магнезиальных материалов использовали флюсы с различным содержанием магнезита, %: 10; 30; 50; 70. Такой выбор обусловлен действующей на месторождении многостадийной технологией обогащения серпентинитомagneзита, позволяющей на различных стадиях обработки выделять продукт с различным содержанием магнезита. Химические составы опытных флюсов, а также Бакальского сидерита, используемого при проведении сравнительных спеканий, приведены в табл. 2.

Исследования эффективности использования магнезиальных флюсов Халиловского месторождения при производстве агломерата проводились в лаборатории АО «Уральская Сталь», оборудованной барабанным окомкователем (диам. 0,6 м; длина 1,2 м) и агломерационной установкой (диам. 210 мм; высота слоя до 375 мм; разрежение до 10 кПа).

За сравнительный (базовый) период при проведении экспериментов были приняты шихтовые условия работы АО «Уральская Сталь» в летние месяцы за 2012 – 2016 гг., характеризующиеся использованием для производства агломерата концентрата Михайловского ГОКа (МГОКа), аглоруды МГОКа, сидерита Бакальского рудоуправления, известняка Аккермановского

Таблица 1

Химический состав магнезиальных материалов

Table 1. Chemical composition of magnesian materials

Материал	Химический состав, % (по массе)						
	Fe _{общ}	MgO	CaO	SiO ₂	MnO	S + P	п.п.п
Бакальский сидерит*	28 – 31	9 – 13	3,5 – 5,0	2,5 – 11,0	1 – 2	0,15 – 0,35	33 – 36
Серпентинитомagneзит**	4 – 7	35 – 40	0,1 – 1,2	36 – 40	0 – 0,1	0,03 – 0,05	13 – 16

* По данным технических отчетов о работе агломерационного цеха.

** По данным АО «Литосфера», разрабатывающего месторождение.

Таблица 2

**Химический состав опытных
магнезиальных материалов**

**Table 2. Chemical composition of experimental
magnesian materials**

Компонент	Содержание компонента в материале, %*				
	Бакальский сидерит	магнезиальный флюс с различным содержанием магнезита, %			
		10	30	50	70
Fe	30,2	7,590	6,710	5,820	4,930
FeO	32,98	0,710	0,550	0,390	0,240
Fe ₂ O ₃	6,5	10,060	8,970	7,880	6,790
SiO ₂	7,58	31,050	24,150	17,250	10,350
CaO	4,22	2,220	1,750	1,280	0,810
Al ₂ O ₃	1,9	0,880	0,690	0,490	0,290
MgO	10,4	38,220	39,750	41,280	42,820
MnO	1,23	0,110	0,080	0,060	0,040
S	0,17	0,027	0,021	0,015	0,009
P ₂ O ₅	0,057	0,144	0,112	0,080	0,048
П.п.п.	34,53	16,580	24,930	31,270	38,610

* Усредненные данные химического анализа.

месторождения, извести и коксовой мелочи производства АО «Уральская Сталь». Состав опытной шихты рассчитывали для получения агломерата основностью $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$ ед. с содержанием 2,0 % MgO при постоянном соотношении в составе шихты концентрата и руды МГОКа. Требуемое содержание магнелии в агломерате обеспечивалось за счет расходования Бакальского сидерита (в базовом периоде) и опытных флюсов с различным содержанием магнезита (в опытные периоды). Поддержание основности на заданном уровне обеспечивалось корректировкой расхода известняка.

При выполнении расчетов использовались данные о химическом составе Бакальского сидерита, опытных магнезиальных флюсов (см. табл. 2) и усредненные отчетные данные о химическом составе других компонентов агломерационной шихты за 2012 – 2016 гг. Для снижения влияния неконтролируемых факторов на результаты экспериментов из состава опытной шихты были исключены материалы, характеризующиеся нестабильным химическим и (или) гранулометрическим составом: известь, металлоконцентрат, мелочь брикетов, колошниковая пыль, шлам и окалина. В качестве отсева агломерата и окатышей использовали возврат, получаемый в пробном спекании. Условия проведения экспериментов приведены в табл. 3.

При подготовке шихты производили отсев крупных фракций руд и возврата (более 10 мм), коксика, известняка и магнезиального флюса (более 3 мм), что снижало

влияние нестабильности гранулометрического состава компонентов на результаты окомкования. Смешивание и окомкование аглошихты проводили в течение 5 мин (со скоростью вращения 12 об/мин) при постоянном режиме увлажнения.

В ходе выполнения экспериментов оценивали эффективность окомкования (по гранулометрическому составу окомкованной шихты) и результаты спекания как по производительности, так и по качеству агломерата. Усредненные результаты опытных спеканий представлены в табл. 4.

Представленные в табл. 4 результаты по влажности и гранулометрическому составу шихты, высоте спекаемого слоя и выходу годного из спека свидетельствуют об идентичных условиях проведения экспериментов.

В целом, сравнение усредненных результатов экспериментов с использованием опытных магнезиальных флюсов позволяет заключить, что при относительно постоянных условиях проведения опытов, показатели агломерационного процесса с использованием опытных флюсов превосходят аналогичные показатели при применении Бакальского сидерита. Так, применение в качестве магнезиальной добавки опытных флюсов, по сравнению с Бакальским сидеритом, обеспечивает более высокие показатели прочности и выхода годного агломерата и, как следствие, увеличение производительности по годному агломерату. Недостаток исходного серпентинитомгнезита, заключающийся в разубоживании агломерата по железу, снижается по мере повышения содержания магнезита в опытном флюсе. В итоге, по сравнению с Бакальским сидеритом, сопоставимое содержание железа обеспечивается при использовании магнезиального флюса Халиловского месторождения с содержанием магнезита 30 – 50 %.

Выявленное влияние опытного магнезиального флюса на результаты агломерационного процесса в целом подтверждают закономерности его поведения при высокотемпературной обработке [25]:

- при использовании опытного магнезиального флюса обеспечиваются более благоприятные тепловые условия спекания, что подтверждается увеличением содержания FeO в агломерате при постоянстве расхода топлива;

- минералогические превращения магнезита и серпентина, входящих в состав опытного флюса, обеспечивают повышение прочности спека.

При стабильном гранулометрическом составе аглошихты, с повышением содержания магнезита в опытном флюсе и потерь при прокаливании, наблюдается рост скорости спекания (табл. 4), что можно объяснить увеличением пористости спекаемого слоя после диссоциации магнезита и дегидратации серпентина. Достаточно низкие значения вертикальной скорости спекания по сравнению с производственными условиями (20 – 24 мм/мин) связаны с искусственно ограниченным разрежением в вакуумной системе в процессе

Условия экспериментов

Table 3. Experiment conditions

Показатель	Условия экспериментов при использовании различных источников MgO				
	Бакальский сидерит	магнезиальный флюс с различным содержанием магнезита, %			
		10	30	50	70
Содержание углерода в шихте, %	4,2				
Влажность шихты, %	7,0 – 7,5				
Высота слоя шихты, мм	До 350 без учета постели				
Содержание возврата в шихте, %	25,0				
Расход компонентов шихты, кг/т					
Бакальский сидерит	118,60	–	–	–	–
аглолуда МГОКа	116,60	123,00	123,90	124,70	125,50
концентрат МГОКа	641,60	676,20	681,20	685,80	690,00
известняк	207,90	227,50	222,30	217,60	213,10
магнезиальный флюс	–	31,40	30,20	29,00	28,00
возврат	329,44	333,74	334,35	334,91	335,44
коксик	68,70	67,30	67,30	67,20	67,20
Расчетный состав агломерата, %					
Fe	52,980	52,310	52,670	53,010	53,330
SiO ₂	8,920	9,440	9,240	9,050	8,880
CaO	13,380	14,160	13,860	13,580	13,310
Al ₂ O ₃	0,810	0,630	0,620	0,620	0,610
MgO	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
MnO	0,154	0,043	0,041	0,041	0,040
S	0,036	0,031	0,031	0,031	0,031
P ₂ O ₅	0,041	0,041	0,040	0,039	0,038
Расчетная основность по CaO/SiO ₂	1,5				

спекания (6 кПа после зажигания) с целью соблюдения идентичных условий эксперимента.

Важным результатом экспериментов с опытными магнезиальными флюсами стало сокращение доли фракции 0 – 5 мм в агломерате после сбрасывания (повышение прочности на сбрасывание по ГОСТ 25471-82) на 2 – 4 % (абс.), что видно из данных табл. 4. Повышенная сопротивляемость опытного агломерата ударным нагрузкам объясняется лучшими тепловыми условиями спекания при использовании опытного магнезиального флюса, а также минералогическими превращениями, приводящими к образованию высокопрочных фазовых составляющих агломерата и стабилизации двухкальциевого силиката.

Следствием более благоприятных тепловых и минералообразующих условий формирования аглоспека является увеличение выхода годного агломерата (после сбрасывания) в спеканиях с использованием опытного магнезиального флюса до 67 – 69 % по сравнению с «базовым» вариантом с применением Бакальского сидерита, при котором выход годного не превышал

66 % (см. табл. 4). При этом необходимо отметить, что наиболее существенно выход годного повышается при использовании магнезиального флюса с содержанием магнезита до 30 %, а дальнейшее его увеличение в составе флюса не оказывает заметного положительного влияния.

Таким образом, при использовании опытных магнезиальных флюсов, благодаря более раннему началу твердофазных реакций с участием силикатов магния, кальция и оксидов железа (а также более полному их протеканию), существенно повышается выход годного агломерата. В результате применение опытных магнезиальных флюсов ведет к существенному повышению производительности по годному агломерату (см. табл. 4), причем рост производительности в наибольшей степени проявляется при повышении содержания магнезита в опытном флюсе до 50 %, чему способствует сочетание высокого выхода годного и повышенной скорости спекания.

Кроме производительности агломерационной установки, одним из наиболее важных показателей агломе-

Таблица 4

Усредненные результаты экспериментов

Table 4. Average results of the experiments

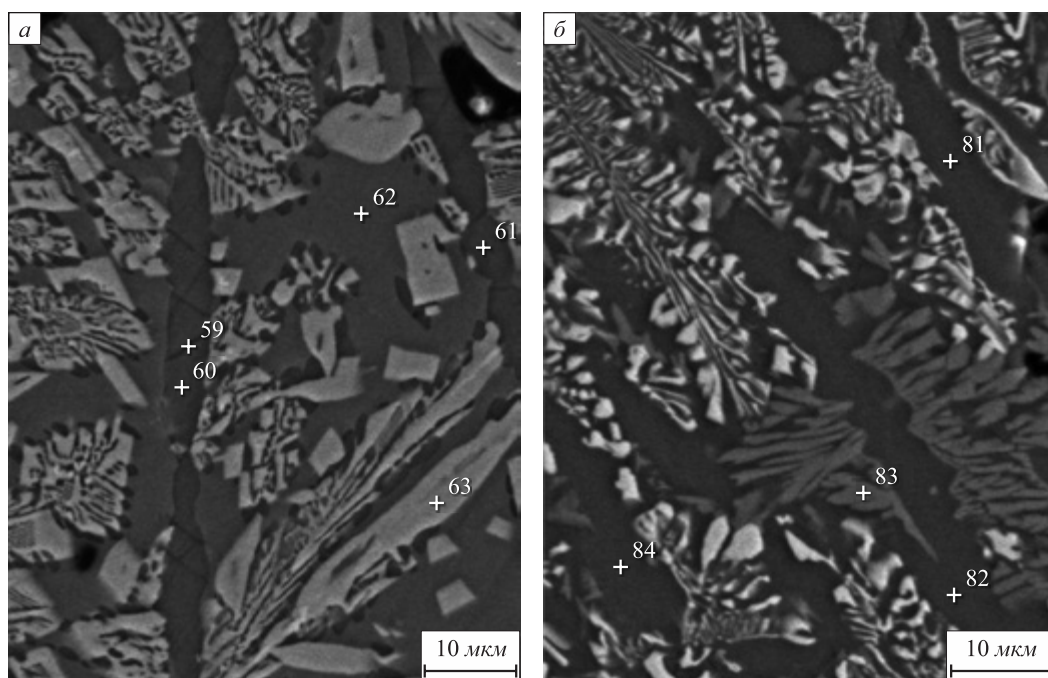
Показатель	Результаты экспериментов при использовании различных источников MgO				
	Бакальский сидерит	магнезиальный флюс с различным содержанием магнезита, %			
		10	30	50	70
Влажность аглошихты, %	7,10	7,20	7,10	7,20	7,30
Фракционный состав аглошихты, %:					
+10 мм	6,81	7,45	6,80	5,59	6,56
5 – 10 мм	26,41	25,59	20,85	24,61	27,95
3 – 5 мм	29,60	28,56	27,91	31,79	29,89
1 – 3 мм	33,46	34,56	39,69	34,20	32,03
0 – 1 мм	3,72	3,84	4,74	3,80	3,56
Средний диаметр гранул аглошихты, мм	4,70	4,70	4,35	4,52	4,77
Высота спекаемого слоя, мм	347	346	345	346	344
Скорость спекания, мм/мин	15,96	15,86	15,88	16,32	16,36
Выход годного агломерата +5 мм из спека, %	76,90	77,93	76,96	76,50	77,01
Выход годного агломерата +5 мм после сбрасывания, %	65,21	67,20	67,99	67,94	68,33
Прочность на сбрасывание (ГОСТ 25471-82), %	83,65	85,29	87,54	88,01	87,83
Удельная производительность по выходу годного агломерата, т/(м ² ·ч)	1,04	1,08	1,13	1,15	1,14
Сопротивление истиранию (ГОСТ 15137-77), %	5,38	5,40	4,45	4,55	4,58
Прочность на удар (ГОСТ 15137-77), %	65,68	68,30	71,08	72,65	71,98
Химический состав агломерата, %					
Fe	53,20	52,85	53,25	53,45	53,60
FeO	12,200	12,850	12,600	12,900	13,150
SiO ₂	9,000	9,200	9,050	9,050	8,900
CaO	13,100	13,200	13,350	13,650	12,950
MgO	1,900	2,000	1,920	2,010	2,090
MnO	0,190	0,040	0,030	0,030	0,030
S	0,017	0,019	0,015	0,019	0,020
Основность, CaO/SiO ₂	1,46	1,44	1,48	1,51	1,46

рационного процесса является механическая прочность агломерата, определяющая эффективность доменной плавки [1, 2]. Полученные экспериментальные данные по использованию опытного магнезиального флюса показали устойчивое повышение барабанной прочности агломерата. Причем наиболее существенный рост наблюдается с повышением содержания магнезита во флюсе до 30 % (см. табл. 4). Дальнейшее увеличение содержания магнезита во флюсе с точки зрения прочностных свойств агломерата не целесообразно.

Причины существенного улучшения прочности агломератов, полученных с использованием серпентинитамагнезита, определялись на основе сравнительного анализа микроструктур исследуемых агломератов «базового» и опытного составов.

Анализ большого массива данных, полученных при проведении рентгеноспектральной микроскопии, позволил установить, что в обоих случаях MgO практически полностью переходит в состав рудной части (магнетита), при этом заметно изменяется форма кристаллизации силикатной связки рудных зерен (см. рисунок, табл. 5).

В микроструктуре агломератов, полученных с использованием Бакальского сидерита, наблюдается разделение силикатной связки на два вида: высокоосновную ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,7 - 1,8$), имеющую тенденцию к кристаллизации в форме $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (спектры 59 – 61, рисунок, а) и низкоосновную, у которой CaO/SiO_2 не превышает 1,0 (спектр 62, рисунок, а). Также в структуре «сидеритовых» агломератов в небольших коли-



Микроструктура агломератов, полученных с использованием Бакальского сидерита (а) и серпентинитомгнезита с содержанием 10 % магнезита (б)

Fig. 1. Microstructure of the sinters obtained using Bakal siderite (a) and serpentine-magnesite with 10 % of magnesite (b)

Таблица 5

Химический состав фаз агломератов, полученных с использованием разных магниальных флюсов, % (вес.)

Table 5. Chemical composition of the sinter phases obtained using different magnesian fluxes (wt %)

Номер спектра (см. рисунок)	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Фазовая составляющая
Бакальский сидерит (рисунок, а)							
59	37,97	—	—	16,2	44,63	1,03	Двухкальциевый силикат
60	38,02	—	—	16,44	43,76	1,32	Двухкальциевый силикат
61	37,64	—	—	16,36	44,3	1,47	Двухкальциевый силикат
62	38,74	—	2,45	18,55	24,74	12,33	Стеклофаза низкой основности
63	31,89	0,4	2,02	4,67	12,09	48,93	Полукальциевый феррит
Серпентинитомгнезит (рисунок, б)							
81	40,16	—	—	19,48	39,13	1,23	Стеклофаза ранкинитового состава
82	39,87	—	—	19,84	39,24	1,05	Стеклофаза ранкинитового состава
83	37,88	—	1,96	15,73	17,72	26,28	Ферроокерманит
84	40,50	—	—	19,56	39,02	0,92	Стеклофаза ранкинитового состава

чествах присутствуют ферриты кальция (спектр 63, рисунок, а), которые преимущественно располагаются по краям исследуемых образцов, выполняя роль носителей прочности агломерата. Однако их количества недостаточно для сдерживания процесса распространения трещин в объеме спека, возникающих в результате разрушающего воздействия полиморфного превращения двухкальциевого силиката $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ [1, 3, 15, 24].

Отличительной особенностью микроструктуры агломератов, полученных с использованием серпентинитомagneзита, является кристаллизация силикатной связки гомогенного состава либо в виде силикатных «озер», объем которых полностью занят дендритами ферритов кальция, либо в виде «продолговатых» форм, по химическому составу приближенных к ранкниту, но с высоким содержанием железа (спектры 82, 84 рисунок, б). Следует отметить, что по грани-

цам «продолговатых» форм стеклофазы ранкинитового состава также возможна кристаллизация твердых растворов ферроокерманита (спектр 83, рисунок, б).

Развитие процессов ферритообразования при использовании магнийсодержащих материалов может показаться сомнительным, учитывая результаты многих исследователей [14, 19, 21, 26], в которых отмечается, что MgO подавляет ферритообразование. По мнению авторов работы [26], это происходит вследствие того, что в процессе спекания магнезиальных агломератов расплавообразование носит ограниченный характер, так как MgO, переходя в состав рудной фазы, повышает ее температуру плавления и не позволяет оксидам железа переходить в расплав. Однако в случае с серпентинитом магнезитом подобное поведение оксида магния во время проведения исследований выявлено не было. Такое исключение из правил объясняется способностью форстерита ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), образующегося после дегидратации серпентина, образовывать с FeO магнетита легкоплавкую эвтектику [25].

Проведенный анализ микроструктуры опытных агломератов позволяет сделать вывод, что улучшение прочностных характеристик при использовании серпентинитом магнезита происходит благодаря образованию «армирующей» ферритной связки [22, 24, 27], а также гомогенизации затвердевающего расплава и кристаллизации его в виде стеклофазы ранкинитового состава, в совокупности ограничивающих процессы образования $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. При использовании в качестве магнезиального материала сидерита Бакальского месторождения процесс минералообразования сдерживается пониженной активностью свободного MgO, образующегося при разложении карбоната магния, а также образованием тугоплавких шпинелей типа магнетита и магнезиоферрита [23, 28]. Усвоение магнезии сидерита ограничивается также его более крупным фракционным составом (0 – 10 мм). Поэтому магнезия, вносимая в агломерационную шихту с сидеритом Бакальского месторождения, оказывает менее существенное влияние на прочность агломерата.

Повышение содержания в составе опытных флюсов доли магнезита оказывает существенное влияние на расход известняка и содержание железа в агломерате. Из данных табл. 4 следует, что с точки зрения максимизации содержания железа в агломерате, целесообразно использование магнезиального флюса с максимальным содержанием магнезита. При этом, по сравнению с Бакальским сидеритом, сопоставимое содержание железа обеспечивается при использовании магнезиального флюса Халиловского месторождения с содержанием магнезита 30 – 50 %.

Выводы. Результаты эксперимента по использованию при производстве агломерата опытных магнезиальных флюсов (с различным содержанием магнезита) из серпентинитом магнезитов Халиловского месторождения позволяют сделать следующие выводы.

Исследуемые варианты магнезиальных флюсов не ухудшают условия окомкования, а при содержании магнезита во флюсе 50 % и более, обеспечивают увеличение скорости спекания благодаря повышению пористости спекаемого слоя после диссоциации магнезита.

Агломерация с опытными магнезиальными флюсами обеспечивает сокращение доли фракции 0 – 5 мм в агломерате после сбрасывания (повышение прочности на сбрасывание по ГОСТ 25471-82) на 2 – 4 % (абс.), что объясняется лучшими тепловыми условиями спекания и минералогическими превращениями, приводящими к образованию прочных и стабильных фазовых составляющих структуры агломерата, способствующих сокращению доли двухкальциевого силиката.

Применение опытных флюсов ведет к увеличению выхода годного агломерата (после сбрасывания) на 3 – 5 % (отн.), чему способствует ускорение твердофазных реакций с участием магнезита и серпентина.

Удельная производительность по годовому агломерату при использовании опытных магнезиальных флюсов повышается с 1,04 до 1,08 – 1,15 т/(м²·ч), т. е. на 4 – 10 % (отн.).

Использование опытных магнезиальных флюсов способствует повышению барабанной прочности агломерата (по ГОСТ 15137-77) во всем исследуемом диапазоне содержаний магнезита (во флюсе): прочность на удар при использовании флюса с содержанием магнезита от 30 до 70 % повышается в среднем на 4 – 6 % (абс.), а показатель прочности к истиранию снижается на 0,6 – 0,8 % (абс.).

Эффект от повышения содержания магнезита в опытном флюсе Халиловского месторождения в максимальной степени проявляется на показателях агломерационного процесса и качестве агломерата при достижении концентрации 30 – 50 %. При увеличении содержания магнезита до 70 % показатели существенно не меняются, однако обеспечивается более высокое содержание железа в агломерате. Поэтому окончательное решение о выборе содержания магнезита во флюсе следует принимать на основании детальных технико-экономических расчетов, подтвержденных укрупненными опытно-промышленными исследованиями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Металлургия чугуна: Учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. / Под ред. Ю.С. Юсфина. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.
2. Основы теории и технологии доменной плавки / А.Н. Дмитриев, Н.С. Шумаков, Л.И. Леонтьев, О.П. Оморин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 545 с.
3. Малышева Т.Я., Долицкая О.А. Петрография и минералогия железорудного сырья: Учеб. пособие для вузов. – М.: МИСН, 2004. – 424 с.
4. Yadav U.S., Ranjan A., Das B.K. etc. Evolution of sinter quality at “Tata Steel” // 5th Europ. Coke and Ironmaking Conf., Proceedings: Stockholm, SE, June 12 – 15, 2005. Vol. 2. P. 1 – 15.
5. Крячко Г.Ю., Беляев Ю.В. Влияние состава шлака на работу доменных печей // Черные металлы. 2006. № 3. С. 17 – 22.

6. Higuchi K., Takamoto Y., Orimoto T. etc. Quality improvement of sintered ores in relation to blast furnace operation // *Shinnittetsu Giho*. 2006. Vol. 94. No. 06. P. 036 – 041.
7. Shiao J.S., Liu S.H., Ho C.K. Effect of magnesium and aluminum oxides on fluidity of final blast furnace slag and its application // *Materials Transactions*. 2012. Vol. 53. No. 8. P. 1449 – 1455.
8. Yao L., Ren S., Wang X. etc. Effect of Al_2O_3 , MgO , and CaO/SiO_2 on viscosity of high alumina blast furnace slag // *Steel Research Int.* 2016. Vol. 87. No. 2. P. 241 – 249.
9. Zhang X., Jiang T., Xue X., Hu B. Influence of MgO/Al_2O_3 ratio on viscosity of blast furnace slag with high Al_2O_3 content // *Steel Research Int.* 2016. Vol. 87. No. 1. P. 87 – 94.
10. Zhang K., Wu S., Huang W. etc. Effect of MgO on emergence of blast furnace primary slag with comprehensive furnace burden // 6th Int. Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Jiang T. etc. (eds). Springer, Cham. 2015. P. 155 – 161.
11. Kim J., Lee Y., Min D. etc. Influence of MgO and Al_2O_3 contents on viscosity of blast furnace type slags containing FeO // *ISIJ International*. 2004. Vol. 44. No. 8. P. 1291 – 1297.
12. Nakamoto M., Tanaka T., Lee J., Usui T. Evaluation of viscosity of molten SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3 slags in blast furnace operation // *ISIJ International*. Vol. 44. No. 12. P. 2115 – 2119.
13. Panigrahy S.C., Rigaud M.A.J., Dilewijn J. The effect of dolomite addition on the properties of sinters produced from a high aluminous iron ore // *Steel Research Int.* 1985. Vol. 56. No. 1. P. 35 – 41.
14. Umadevi T., Roy A.K., Mahapatra P.C. etc. Influence of magnesia on iron ore sinter properties and productivity – use of dolomite and dunite // *Steel Research Int.* 2009. Vol. 80. No. 11. P. 800 – 807.
15. Шаповалов А.Н., Заводяный А.В., Братковский Е.В. Применение серпентинитомгнезитов Халиловского месторождения в агломерационном производстве // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2011. № 3. С. 25 – 29.
16. Шаповалов А.Н., Овчинникова Е.В., Майстренко Н.А. Повышение качества подготовки агломерационной шихты к спеканию в условиях ОАО «Уральская Сталь» // *Металлург*. 2015. № 3. С. 30 – 36.
17. Широая Д.С., Громова И.В., Элжиркаев Р.А. Изучение возможности переработки серпентинитомгнезитового сырья Халиловского месторождения на сульфат магния // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. XXVIII. № 5. С. 122 – 125.
18. Минералы: Справочник. Т. IV. Вып. 1. Силикаты со структурой, переходной от цепочечной к слоистой, слоистые силикаты (каолиновые минералы, серпентины, пиррофиллит, тальк, слюды) / Под ред. Ф.В. Чухрова. – М.: Наука, 1992. – 599 с.
19. Raygan Sh., Abdizadeh H., Dabbagh A., Pourabadi M. Influence of talc additive on cold strength and reducibility of iron ore sinters compared to bentonite // *Ironmaking & Steelmaking*. 2013. Vol. 36. No. 4. P. 273 – 278.
20. Umadevi T., Nelson K., Mahapatra P.C. etc. Influence of magnesia on iron ore sinter properties and productivity // *Ironmaking & Steelmaking*. 2013. Vol. 36. No. 7. P. 515 – 520.
21. Yadav U.S., Pandey B.D., Das B.K., Jena D.N. Influence of magnesia on sintering characteristics of iron ore // *Ironmaking & Steelmaking*. 2013. Vol. 29. No. 2. P. 91 – 95.
22. Li T., Sun C., Liu X. etc. The effects of MgO and Al_2O_3 behaviours on softening-melting properties of high basicity sinter // *Ironmaking & Steelmaking*. 2018. Vol. 45. Issue 8. P. 755 – 763.
23. Овчинникова Е.В., Горбунов В.Б., Шаповалов А.Н. и др. Сравнительный анализ поведения магнийсодержащих материалов Южного Урала при температурах агломерационного процесса // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2016. Т. 59. № 11. С. 814 – 820.
24. Коротич В.И., Фролов Ю.А., Бездежский Г.Н. Агломерация рудных материалов. Научное издание. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2003. – 400 с.
25. Утков В.А. Высокоосновный агломерат. – М.: Металлургия, 1977. – 156 с.
26. Малышева Т.Я., Юсфин Ю.С., Гибадуллин М.Ф. и др. Влияние оксида магния на фазовые превращения и металлургические свойства высокоосновного агломерата // *Сталь*. 2006. № 10. С. 4 – 6.
27. Малышева Т.Я., Павлов Р.М. Влияние минералогического состава связок на прочностные свойства агломератов различной основности // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2012. № 11. С. 6 – 10.
28. Овчинникова Е.В., Шаповалов А.Н., Горбунов В.Б. Особенности поведения MgO в процессе спекания агломератов с использованием бакальских сидеритов // *Черная металлургия. Бюллетень «Черметинформация»*. 2016. Вып. 11 (1403). С. 30 – 33.

Поступила в редакцию 27 марта 2018 г.

После доработки 27 марта 2019 г.

Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 7, pp. 548–556.

USE OF MAGNESIAN FLUXES OF THE KHALILOVO DEPOSIT IN SINTER PRODUCTION

A.N. Shapovalov¹, E.V. Ovchinnikova², V.B. Gorbunov²

¹ Novotroitsk branch of the National University of Science and Technology “MISIS”, Novotroitsk, Orenburg Region, Russia

² National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, 119049, Russia

Abstract. The article describes the magnesian fluxes properties of the Khalilovo deposit with different proportions of magnesite and serpentine. The results of laboratory experiments on the effect of these fluxes with various magnesite contents on the parameters of sintering process of the Kursk magnetic anomaly ores at JSC “Ural Steel” are presented. The use of experimental magnesian fluxes of the Khalilovo deposit increases the sinter strength, yield and sinter productivity. With the use of experimental fluxes instead of Bakal siderite, an increase in the sinter yield of 3 – 5 % (rel.) can be reached. In addition, the sinter productivity increases from 1.04 to 1.08 – 1.15 t/(m²·h), that is, by 4 – 10 % (rel.). The use of experimental magnesian fluxes increases the sinter strength: the tumbler index (+5 mm) increases by an average of 4 – 6 % (abs.), and the abrasion index (–0.5 mm)

decreases by 0.6 – 0.8 % (abs.). Improving the strength characteristics of the sinter using magnesian fluxes of the Khalilovo deposit is due to the formation of “reinforcing” ferritic binder, as well as due to homogenization of the solidifying melt and its crystallization in the form of glass phase of the rankinite composition, which together limit the formation of β - Ca_2SiO_4 . The results of experimental sintering have confirmed the possibility of using experimental fluxes in the sintering production at sinter plant of JSC “Ural Steel” without changing the production technology. The rational variant for JSC “Ural Steel” is 50 % of magnesite of Khalilovo deposit in sinter raw-mix. Replacement of the Bakal siderite in the production of sinter with 2 % of MgO on the magnesian flux of the Khalilovo deposit with 50 % of magnesite provides an increase in yield by 4 – 5 %, an increase in sinter strength by 5 – 6 % and an increase in sinter productivity by 8 – 10 % while keeping the iron content at the level of the “base” period.

Keywords: magnesite, serpentine, magnesian flux, sinter raw-mix, granulation, sintering.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-7-548-556

REFERENCES

1. *Metallurgiya chuguna: Uchebnik dlya vuzov* [Cast iron metallurgy: Textbook for universities]. Yusfin Yu.S. ed. Moscow: Akademkniga, 2004, 774 p. (In Russ.).
2. Dmitriev A.N., Shumakov N.S., Leont'ev L.I., Onorin O.P. *Osnovy teorii i tekhnologii domennoi plavki* [Basic blast furnace theory and technology]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2005, 545 p. (In Russ.).
3. Malysheva T.Ya., Dolitskaya O.A. *Petrografiya i mineralogiya zhelezorudnogo syr'ya: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Petrography and mineralogy of iron-ore raw materials]. Moscow: MISiS, 2004, 424 p. (In Russ.).
4. Yadav U.S., Ranjan A., Das B.K. etc. Evolution of sinter quality at "Tata Steel". *5th Europ. Coke and Ironmaking Conf., Proceedings: Stockholm, SE, June 12-15, 2005*. 2005, vol. 2, pp. 1–15.
5. Kryachko G.Yu., Belyaev Yu.V. Effect of slag composition on the operation of blast furnaces. *Chernye metally*. 2006, no. 3, pp. 17–22. (In Russ.).
6. Higuchi K., Takamoto Y., Orimoto T. etc. Quality improvement of sintered ores in relation to blast furnace operation. *Shinnittetsu Giho*. 2006, vol. 94, no. 06, pp. 036–041.
7. Shiau J.S., Liu S.H., Ho C.K. Effect of magnesium and aluminum oxides on fluidity of final blast furnace slag and its application. *Materials Transactions*. 2012, vol. 53, no. 8, pp. 1449–1455.
8. Yao L., Ren S., Wang X., Liu Q., Dong L., Yang J., Liu J. Effect of Al_2O_3 , MgO , and CaO/SiO_2 on viscosity of high alumina blast furnace slag. *Steel Research Int.* 2016, vol. 87, no. 2, pp. 241–249.
9. Zhang X., Jiang T., Xue X., Hu B. Influence of MgO/Al_2O_3 ratio on viscosity of blast furnace slag with high Al_2O_3 content. *Steel Research Int.* 2016, vol. 87, no. 1, pp. 87–94.
10. Zhang K., Wu S., Huang W., Liu X., Zhu J., Du K. Effect of MgO on emergence of blast furnace primary slag with comprehensive furnace burden. In: *6th Int. Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. Jiang T. etc. eds. Springer, Cham, 2015, pp. 155–161.
11. Kim J., Lee Y., Min D., Jung S., Yi S. Influence of MgO and Al_2O_3 contents on viscosity of blast furnace type slags containing FeO . *ISIJ International*. 2004, vol. 44, no. 8, pp. 1291–1297.
12. Nakamoto M., Tanaka T., Lee J., Usui T. Evaluation of viscosity of molten SiO_2 – CaO – MgO – Al_2O_3 slags in blast furnace operation. *ISIJ International*. 2004, vol. 44, no. 12, pp. 2115–2119.
13. Panigrahy S.C., Rigaud M.A.J., Dilewijns J. The effect of dolomite addition on the properties of sinters produced from a high aluminous iron ore. *Steel Research Int.* 1985, vol. 56, no. 1, pp. 35–41.
14. Umadevi T., Roy A.K., Mahapatra P.C., Prabhu M., Ranjan M. Influence of magnesia on iron ore sinter properties and productivity – use of dolomite and dunite. *Steel Research Int.* 2009, vol. 80, no. 11, pp. 800–807.
15. Shapovalov A.N., Zavodyanyi A.V., Bratkovskii E.V. Use of metallic serpentinite-magnisite ore from Khalilovo deposit for agglomerate production. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 3, pp. 25–29. (In Russ.).
16. Shapovalov A.N., Ovchinnikova E.V., Maistrenko N.A. Improving the preparation of the charge used for sintering at Ural Steel. *Metalurgist*. 2015, vol. 59, no. 3–4, pp. 204–211.
17. Shiroyan D.S., Gromova I.V., Elzhirkaev R.A. Studying the possibility of processing serpentinite-magnesite raw materials from the Khalilovo deposit for magnesium sulfate. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2014, vol. XXVIII, no. 5, pp. 122–125. (In Russ.).
18. *Mineraly (spravochnik). T. IV, vyp. 1: Silikaty so strukturoi perekhodnoi ot tsepocheknoi k sloistoi, sloistye silikaty (kaolinovye mineraly, serpentiny, pirofillit, tal'k, slyudy)* [Minerals (reference book). Vol. IV, issue 1: Silicates with structure transforming from chain-type to layer-type. Layer-type silicates (kaoline-type minerals, serpentine, prophyllite, talcum)]. Chukhrov F.V. ed. Moscow: Nauka, 1992, 599 p. (In Russ.).
19. Raygan Sh., Abdizadeh H., Dabbagh A., Pourabdoli M. Influence of talc additive on cold strength and reducibility of iron ore sinters compared to bentonite. *Ironmaking & Steelmaking*. 2013, vol. 36, no. 4, pp. 273–278.
20. Umadevi T., Nelson K., Mahapatra P.C., Prabhu M., Ranjan M. Influence of magnesia on iron ore sinter properties and productivity. *Ironmaking & Steelmaking*. 2013, vol. 36, no. 7, pp. 515–520.
21. Yadav U.S., Pandey B.D., Das B.K., Jena D.N. Influence of magnesia on sintering characteristics of iron ore. *Ironmaking & Steelmaking*. 2013, vol. 29, no. 2, pp. 91–95.
22. Li T., Sun C., Liu X., Song S., Wang Q. The effects of MgO and Al_2O_3 behaviors on softening–melting properties of high basicity sinter. *Ironmaking & Steelmaking*. 2018, vol. 45. Issue 8, pp. 755–763.
23. Ovchinnikova E.V., Gorbunov V.B., Shapovalov A.N., Pisarev S.A., Durov L.N. Comparative study of the South Urals magnesia materials behavior at the sintering process temperature. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 11, pp. 814–820. (In Russ.).
24. Korotich V.I., Frolov Yu.A., Bezdezhskii G.N. *Agglomeratsiya rudnykh materialov* [Agglomeration of ore materials]. Ekaterinburg: UGTU-UIP, 2003, 400 p. (In Russ.).
25. Utkov V.A. *Vysokoosnovnyi aglomerat* [High-basicity sinter]. Moscow: Metallurgiya, 1977, 156 p. (In Russ.).
26. Malysheva T.Ya., Yusfin Yu.S., Gibadullin M.F., Korovushkin V.V., Mansurova N.R., Gostenin V.A. Effect of magnesia oxide on phase transformations and metallurgical properties of a highly basic sinter. *Stal'*. 2006, no. 10, pp. 4–6. (In Russ.).
27. Malysheva T.Ya., Pavlov R.M. Bundle mineral composition influence on basicity of sinter with different strength properties. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 11, pp. 6–10. (In Russ.).
28. Ovchinnikova E.V., Shapovalov A.N., Gorbunov V.B. Specific features of MgO behavior during sintering with the use of siderites of the Bakal deposit. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2016, no. 11 (1403), pp. 30–33. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, the project no. 11.2054.2017/4.6 in the framework of state assignment for 2017–2019.

Information about the authors:

A.N. Shapovalov, Cand.Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallurgical Technology and Equipment" (alshapo@yandex.ru)
E.V. Ovchinnikova, Postgraduate of the Chair "Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies"
V.B. Gorbunov, Cand.Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies"

Received March 27, 2018

Revised March 27, 2019

Accepted April 3, 2019