

Т.В. Деткова¹, Т.Я. Малышева², Р.М. Павлов²

¹ Череповецкий металлургический комбинат ОАО «Северсталь»

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ИССЛЕДОВАНИЕ АГЛОМЕРАТОВ ЧЕРЕПОВЕЦКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА ОАО «СЕВЕРСТАЛЬ» В ИНТЕРВАЛЕ ОСНОВНОСТИ 1,0 – 3,0

Аннотация. Применительно к шихтовым и технологическим условиям Череповецкого металлургического комбината ОАО «Северсталь» изучены прочностные свойства и минеральный состав агломератов в интервале основности от 1,0 до 3,0.

Ключевые слова: железная руда, концентрат, агломерат, прочность, магнетит, силикаты, ферритные связки.

INVESTIGATION OF AGGLOMERATES CHEREPOVETS METALLURGICAL PLANT JSC “SEVERSTAL” IN THE RANGE OF BASICITY 1.0 – 3.0

Abstract. Applied to the burden and process conditions Cherepovets Metallurgical Combine “Severstal” studied mechanical properties and mineral composition of the agglomerates in the range of basicity from 1,0 to 3,0.

Keywords: iron ore, concentrate, agglomerate, strength, magnetite, silicate and ferrite ligaments.

Зависимость прочности агломератов от их основности детально исследовалась в период работы доменных печей только на одних агломератах. По результатам большого числа публикаций, касающихся влияния основности на прочность агломератов, было установлено, что увеличение основности сопровождается существенным падением их прочности. Показано, что в интервале основности (CaO/SiO_2) 1,0 – 2,0 агломераты имеют области составов с минимальными показателями прочности. Среди причин падения прочности главными считались как изменение макроструктуры агломератов, так и многофазность их минерального состава [1 – 8]. Для решения проблемы повышения прочности агломератов низкой основности проводились многоплановые исследования по замене известняка железом, изучалось влияние топлива на состав и качество агломератов. Во всех случаях оценка качества агломератов осуществлялась только по анализу гранулометрического состава готовой продукции [9 – 11].

Позже, в связи с тем, что в составе шихты доменных печей появились железорудные окатыши, направление работ по изучению влияния основности на качество агломератов несколько замедлилось, поскольку требования доменщиков к шихте были однозначными: основность агломератов и окатышей, не взирая на качество продукции, должна быть одинаковой и близкой к показателю $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,2$.

В настоящее время, когда большинство металлургических комбинатов целиком работают на привозном сырье, а горно-обогатительные комбинаты перешли на производство окатышей естественной основности,

проблема получения прочного высокоосновного агломерата снова стала актуальной.

Впервые применительно к технологическим и шихтовым условиям Магнитогорского металлургического комбината (ММК) был установлен интервал «критической прочности» агломератов основности 1,4 – 1,8. Показано, что падение прочности агломератов происходит в результате изменения в их составе минерального состава силикатных связок – носителей прочности готовой продукции [12].

Агломерационная шихта Череповецкого металлургического комбината состоит из двух магнетитовых концентратов руд различного генетического типа: осадочно-метаморфических Оленегорского и магматических Ковдорского месторождений. Кремнийсодержащими минералами этих концентратов являются высокотемпературные силикаты: кварц с температурой плавления 1710 °С в составе железистых кварцитов и форстерит (Mg_2SiO_4) с температурой плавления 1890 °С, преобладающий в рудах магматического типа. Ни один из этих силикатов по своим термическим свойствам не может быть источником первичного железосиликатного расплава. Сопутствующие им минералы вмещающих пород: амфиболы, пироксены и слюды в составе концентратов не являются силикатообразующими в процессе спекания агломерата.

Химический состав концентратов приведен в табл. 1.

Сложная по химическому и минералогическому составу шихта, в составе которой практически отсутствуют легкоплавкие силикаты – источник первичного расплавообразования, при грануляции характеризуется неравномерным распределением в ее составе рудных и силикатных составляющих.

Таблица 1

Химический состав концентратов, % (по массе)

Концентрат	Fe	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	S	Na ₂ O + K ₂ O
Оленегорский	65,4	0,7	7,6	0,6	0,06	0,2	0,06
Ковдорский	63,9	0,5	0,8	5,8	0,08	0,3	0,08

Учитывая результаты предыдущих исследований промышленной шихты основности 1,6 [13], при проведении лабораторного эксперимента по получению агломератов в интервале основности 1,0 – 3,0 предварительно были исследованы фазовый состав и микроструктура гранулированной шихты. В шихте наблюдается большое количество центров окомкования в виде возврата и флюса с плотными накатами и объемы неокомкованной шихты. Результаты исследования химического состава гранулированной шихты приведены в табл. 2.

Содержание железа в накатах превышает количество его в неокомкованной шихте. Накаты имеют низкую основность и содержат в своем составе меньше топлива. Преобладающая в агломерационной шихте неокомкованная фракция по сравнению с накатом беднее по железу, имеет высокий показатель основности (переофлюсована) и обогащена топливом.

Лабораторные спекания аглошихты в интервале основности CaO/SiO₂ от 1,0 до 3,0 проведены на Центральной испытательной станции Центра исследования сырья ОАО «Северсталь» в условиях, максимально приближенных к промышленным. Были выполнены две серии спеканий агломерационной шихты, компонентный и химический составы которых приведены в табл. 3, 4.

Пробы для определения прочности агломератов отбирались с учетом всех зон по высоте пирога. Определение холодной прочности образцов агломератов проводили по методике ISO 3271 во вращающемся барабане. При этом оценивалась прочность по выходу фракции (+6,3 мм) и истираемость по количеству фракции (–0,5 мм). Для установления фазового состава и структурных особенностей агломератов различной основности отбирались пробы преимущественно средних и нижних слоев агломерационного пирога, где глубина взаимодействия компонентов шихты была максимальной.

Результаты определения холодной прочности свидетельствуют о ее четкой зависимости от основности агломератов (рис. 1). Однако характер кривой отличается от ранее полученных отсутствием резкого падения прочности в агломератах низкой основности.

Установлено, что в изученном интервале основности 1,0 – 3,0 по показателям холодной прочности выделяются три группы агломератов (табл. 5).

Самую низкую прочность имеют агломераты основности 1,0, которая не превышает 61 – 62 % (фракция +6,3 мм). Для всех агломератов низкой основности 1,0 – 1,4 характерен большой разброс показателей от 61 до 68 %. Затем в интервале основности от 1,6 до 2,1 наблюдается область устойчивой прочности с показате-

Таблица 2

Химический состав неокомкованной шихты (шихта) и накатов на центры окомкования (накат)

Основность агломерата	Шихта/накат	Химический состав, % (по массе)				CaO/SiO ₂ шихты/наката
		Fe	SiO ₂	CaO	C	
1,0	Шихта	61,2	4,69	4,06	2,42	0,86
	Накат	62,6	4,75	2,80	1,48	0,59
1,2	Шихта	61,1	3,28	5,19	1,59	1,58
	Накат	61,8	2,98	4,00	1,25	1,34
1,6	Шихта	55,7	4,30	9,75	3,56	2,27
	Накат	59,5	4,32	5,80	1,97	1,34
2,0	Шихта	53,0	4,69	12,53	4,59	2,67
	Накат	57,9	4,35	7,41	2,40	1,70
2,4	Шихта	51,0	4,37	15,49	4,57	3,54
	Накат	55,8	4,30	9,79	2,55	2,28
2,9	Шихта	47,8	4,71	19,11	5,96	3,97
	Накат	53,9	4,39	11,91	2,95	2,71

Таблица 3

Компонентный состав лабораторных агломератов, кг/т

Серия спекания	Основность	Оленегорский концентрат	Ковдорский концентрат	Известняк	Коксик	Возврат
I	1,0	554,4	369,6	43,1	66,2	547,8
	1,3	541,8	361,2	80,6	64,2	555,2
	1,4	536,3	357,7	95,8	68,0	560,3
	1,7	525,8	350,5	127,3	68,5	567,8
	1,9	517,2	344,8	151,8	69,6	573,6
	2,1	506,8	337,9	173,2	70,2	581,1
	2,3	490,2	326,8	231,9	73,2	593,5
	2,4	488,1	325,4	236,6	75,0	595,1
	2,7	469,6	131,1	291,1	77,3	608,4
	2,8	460,2	306,8	320,4	74,1	613,8
	2,9	457,8	305,2	325,6	81,1	618,0
II	1,0	552,1	368,0	44,1	62,0	544,2
	1,2	542,0	361,3	72,7	62,7	550,0
	1,6	522,9	348,6	128,8	64,3	564,0
	2,0	503,9	335,9	174,7	65,2	572,0
	2,4	480,3	320,2	238,2	66,7	585,0
	2,9	457,3	304,9	301,4	68,2	598,5

Таблица 4

Химический состав лабораторных агломератов, % (по массе)

Серия спекания	Основность	Fe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
I	1,0	60,9	13,5	4,9	5,1	3,0	1,2
	1,3	59,2	11,5	4,9	6,4	2,9	1,1
	1,4	59,6	12,5	4,7	6,8	2,8	1,1
	1,7	58,9	12,1	4,5	7,6	2,9	1,1
	1,9	58,1	11,7	4,5	8,5	2,8	1,1
	2,1	57,3	11,6	4,5	9,4	2,8	1,1
	2,3	55,8	11,3	4,8	11,1	2,7	1,0
	2,4	55,9	11,5	4,6	11,2	2,6	1,1
	2,7	54,6	10,9	4,7	12,6	2,7	1,0
	2,8	54,0	10,3	4,8	13,3	2,6	1,0
	2,9	54,3	11,8	4,7	13,4	2,7	1,1
II	1,0	60,8	13,3	5,3	5,2	2,8	1,2
	1,2	60,2	12,7	5,1	6,0	2,8	1,2
	1,6	58,4	11,7	4,9	8,1	2,7	1,1
	2,0	57,0	11,2	4,8	9,5	2,7	1,1
	2,4	55,4	10,3	4,8	11,7	2,7	1,1
	2,9	53,6	9,6	5,0	14,2	2,6	1,1

лями 62 – 64 %. И только потом с ростом основности агломератов выше 2,1 и до максимально изученной основности 3,0 холодная прочность возрастает от 63 до 74 % (см. рис. 1). Истираемость (–0,5 мм) во всем интервале основности 1,0 – 3,0 постепенно уменьшается от

величин, близких к 6,9 – 5,8 у агломератов низкой основности до 4,0 – 3,3 у высокоофлюсованных (см. табл. 5).

В составе каждой из групп агломератов основной рудной фазой является магнетит. По данным рентгено-спектрального микрозондирования в составе твердого

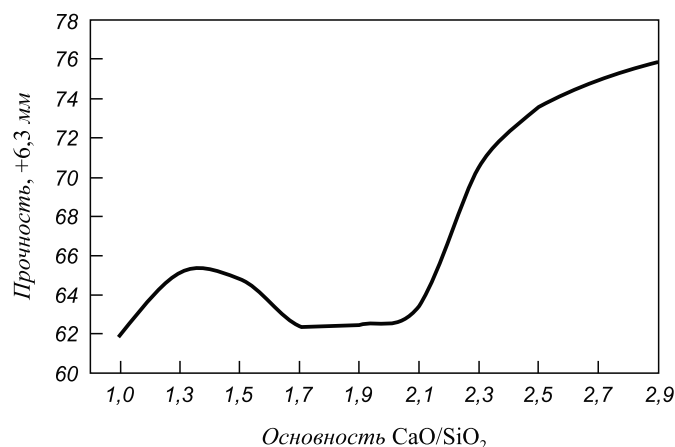


Рис. 1. Схема, изменения холодной прочности в агломератах 1,0 – 3,0

раствора магнетита обнаружены десятые доли оксидов кальция, магния и алюминия. Различия агломератов состоят в минеральном составе связок магнетитовых зерен, которые и выполняют роль носителей прочности готовой продукции.

В группе агломератов основности 1,0 – 1,4 причиной непостоянства прочностных свойств является низкая степень развития процессов расплавообразования. Новообразования силикатов чаще всего приурочены к участкам неокомкованной шихты. Среди стеклофаз агломератов низкой основности в объемах переофлюсованной шихты с повышенным содержанием топлива наблюдаются кристаллы железокальциевого оливина CaFeSiO_4 либо композиция железокальциевого оливина с двукальциевым силикатом Ca_2SiO_4 (рис. 2, а). Совместная кристаллизация оливина и двукальциевого силиката в составе силикатных связок агломератов низкой основности объясняется наличием в диаграмме состояния CaO-FeO-SiO_2 смежных полей их кристаллизации [14].

Методом рентгеноспектрального микрозондирования замерены составы железокальциевых оливинов в различных объемах агломератов основности 1,2 и 1,4. Установлено, что железокальциевый оливин является твердым раствором, в составе которого катионами являются кальций, щелочи, магний, двухвалентное железо и титан; анионами – кремний, алюминий, ванадий. Химический состав оливинов может быть выражен как $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al}, \text{V})\text{O}_4$. В свою очередь, многочисленные замеры оливинов в разных исследованных образцах свидетельствуют о непостоянстве составов твердых растворов. Это относится к содержанию в них щелочей и особенно железа, магния и титана. При низкой основности шихты микроструктурная неоднородность агломератов является следствием незавершенности процесса расплавообразования и наблюдается в виде дендритов магнетита в стеклофазе (рис. 2, б); воластонита на месте кварца (рис. 2, в); расплава, близкого по составу к форстериту (рис. 2, г); реликтов возврата и обломков руды.

Таблица 5

Показатели прочности агломератов основности 1,0 – 3,0

Серия спекания	Основность	ISO 3271	
		TI _{+6,3}	AL _{-0,5}
I	1,0	60,78	6,96
	1,3	63,98	6,59
	1,4	66,00	5,77
	1,7	62,35	5,03
	1,9	62,61	4,62
	2,1	63,30	4,28
	2,3	70,36	3,76
	2,4	71,49	3,73
	2,7	74,57	3,4
	2,8	75,63	3,47
	2,9	74,22	3,31
	2,9	74,22	3,31
II	1,0	62,12	6,76
	1,2	68,10	6,27
	1,6	64,71	4,57
	2,0	69,69	3,93
	2,4	75,63	3,45
	2,9	77,24	3,25

В узком интервале основности от 1,4 до 1,6 происходит незначительное снижение уровня прочности агломератов от 66 до 64 %. При этом в агломератах на месте неокомкованной части шихты при спекании появляются стеклофазы одновременно с оливиновой и высококальциевой фазой мелилитового состава. Так происходит медленная смена минерального состава силикатных связок с ростом основности агломератов. В стеклофазе уменьшается количество железистых оливинов и увеличиваются кальциевые мелилиты.

В интервале основности 1,6 – 2,1 появляется область агломератов устойчивой прочности с одинаковым выходом фракции +6,3 мм (62 – 63 %). В этой группе агломератов заметно больше стеклофазы, раскристаллизованной до мелилита (рис. 2, д). Мелилит представляет собой сложный по составу промежуточный член в ряду окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ – железистый геленит $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{SiAlO}_7$ – щелочной геленит $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$. По данным рентгеноспектрального микрозондирования химический состав позволяет представить формулу мелилита как $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ti})\text{SiAlO}_7$. Постепенное изменение состава силикатов от оливина к мелилитам и обнаруженное существование в агломератах области их совместной кристаллизации предположительно объясняется существованием этих фаз в смежных полях кристаллизации четверной диаграммы состояния $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [15].

Обращает внимание, что при шихтовых и технологических условиях спекания агломератов в интервале основности от 1,0 до 2,0 главным силикатообразующим

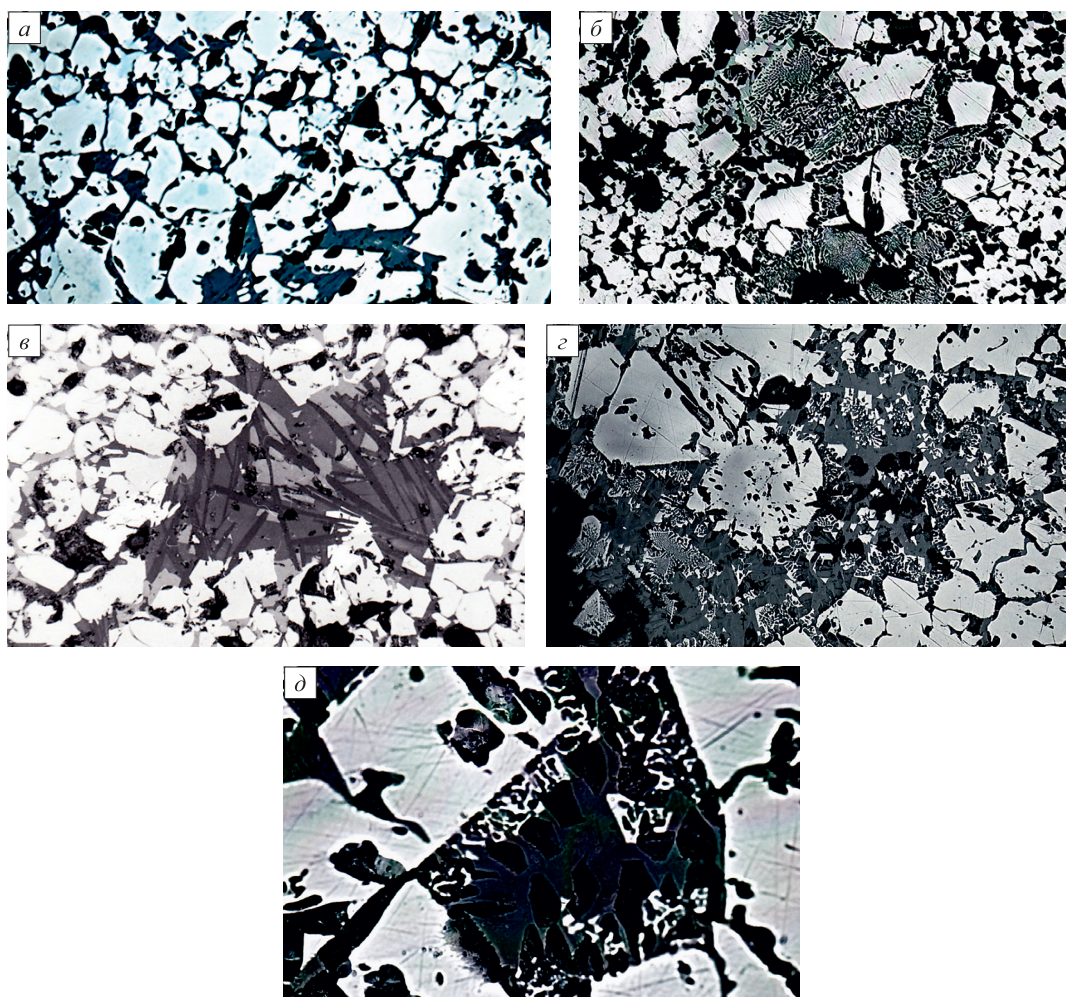


Рис. 2. Минеральные композиции в стеклофазах агломератов основности 1,0 – 2,0 (магнетит – белый):
 а – совместная кристаллизация оливина и двукальциевого силиката; б – дендриты магнетита; в – волластонит в стеклофазе;
 г – стеклофаза на месте форстерита; д – мелилит в стеклофазе. Отраженный свет, $\times 500$

компонентом является FeO . В составе агломератов происходит смена минерального состава FeO -содержащих силикатных связок от оливина до мелилита практически без потери прочности, как и в агломератах основности 1,4 – 1,6.

С ростом основности выше 2,1 – 2,3 в агломератах меняется направление минералообразования связок и вместо силикатов носителем прочности становятся ферриты (рис. 3).

В агломератах высокой основности расплавообразующим становится трехвалентное железо. Рост основности железорудного расплава интенсифицирует процесс ферритообразования, при этом в агломерате уменьшается количество силикатной связки, поскольку в составе алюмосиликоферрита количество оксида кремния достигает $\sim 10\%$ (по массе). Увеличение количества оксида кальция в железосиликатном расплаве является причиной смены состава ферритных фаз и появления наряду с ними алита Ca_3SiO_5 . Для группы агломератов высокой основности характерны высокие показатели холодной прочности, поскольку ферритные связки по своим показателям превосходят силикатные.

Выводы. Особенностью агломератов Череповецкого металлургического комбината ОАО «Северсталь» является наличие в аглошихте двух концентратов магнетитовых руд, не имеющих в своем составе низкотемпературных силикатов – источников первичного расплава.

При спекании шихты в широком интервале основности от 1,0 до 3,0 установлены различные по минеральному составу и прочностным свойствам агломераты.

В интервале основности 1,0 – 1,4 силикатной связкой агломератов является преимущественно стеклофаза оливинового состава. Разброс значений прочности готовой продукции связан с не полностью завершенным процессом расплавообразования. Колебания показателя прочности $\text{TI}_{+6,3}$ (ISO-3271) составляют от 61 до 68 %.

Группа агломератов основности 1,6 – 2,1 упрочнена высококальцевой стеклофазой мелилитового состава и имеет близкие показатели прочности в интервале 62 – 64 %. Переход группы агломератов, упрочненных оливиновой связкой, к агломератам с мелилитовой связкой происходит постепенно без значительной по-



Рис. 3. Ферритная связка в составе высокоофлюсованных агломератов:
1 – магнетит, 2 – феррит, 3 – стеклофаза. Отраженный свет, $\times 200$

тери прочности, свойственной агломератам, спеченным из концентратов руд Курской магнитной аномалии и железорудной шихты ММК [6, 12].

С ростом основности шихты выше 2,1 и до изученной 3,0 при спекании наблюдается изменение направления минералообразования связок. Главным расплавообразующим компонентом шихты становится трехвалентное железо, а связкой магнетитовых зерен – алюмосиликоферриты. Смена силикатных связок на ферритные является причиной резкого подъема прочности готовой продукции вплоть до 75 – 77 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ярхо Н.А., Якубцинер Н.М., Иоффе В.Е. // Сталь. 1954. № 6. С. 501 – 507.
2. Стратников И.Б., Астахов А.Г. // Сталь. 1958. № 5. С. 398 – 404.
3. Миллер В.Я., Базилевич С.В. и др. // Сталь. 1961. № 11. С. 965 – 970.
4. Тациенко П.А., Арбузов В.А. // Бюлл. ЦИИНИМ. 1962. № 23. С. 36 – 37.

5. Базилевич С.В., Куценко В.Ф., Базилевич Т.Н. // Сталь. 1965. № 5. С. 385 – 394.
6. Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. – М.: Металлургия, 1967. – 368 с.
7. Тациенко П.А., Невоиса Г.Г., Баланцев П.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 1. С. 17 – 21.
8. Утков В.А. – М.: Металлургия, 1977. – 156 с.
9. Миллер В.Я., Ляхов П.А. // Обогащение руд. Изв. Механобр. 1963. Т. 6. С. 27 – 32.
10. Миллер В.Я., Базилевич С.В. // Сталь. 1962. № 12. С. 1057 – 1060.
11. Шаврин С.В., Ченцов А.В. // Сталь. 1964. № 8. С. 680 – 684.
12. Малышева Т.Я., Юсфин Ю.С., Мансурова Н.Р. и др. // Сталь. 2007. № 2. С. 18 – 21.
13. Малышева Т.Я., Деткова Т.В., Логинов И.В. и др. // Металлург. 2010. № 5. С. 38 – 42.
14. Allen W.C., Snow R.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1955. Vol. 38. P. 264 – 280.
15. Осборн Е.Ф. // Проблемы современной металлургии. 1955. № 2. С. 22 – 43.

© 2013 г. Т.В. Деткова, Т.Я. Малышева, Р.М. Павлов
Поступила 29 апреля 2013 г.