

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЩЕЛОЧНЫХ КРАСНЫХ ШЛАМОВ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ АГЛОМЕРАЦИОННОЙ ШИХТЫ ИЗ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Ширяева Е.В.¹, ведущий инженер-программист, аспирант кафедры
«Экстракция и рециклинг черных металлов» (shiryaevalena1@gmail.com)

Подгородецкий Г.С.¹, к.т.н., доцент, зав. каф. «Экстракция и рециклинг черных металлов»

Мальшиева Т.Я.¹, к. г.-м. н., профессор кафедры
«Экстракция и рециклинг черных металлов»

Деткова Т.В.², к.т.н., менеджер по использованию сырья

Горбунов В.Б.¹, к.т.н., доцент кафедры «Экстракция и рециклинг черных металлов»

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4)

²Череповецкий металлургический комбинат ОАО «Северсталь»
(162608, Россия, Вологодская область, г. Череповец, ул. Мира, 30)

Аннотация. Установлено влияние низкощелочного красного шлама на состав и структурные особенности окомкованной шихты ОАО «Северсталь», состоящей из руд железистых кварцитов Оленегорского, Яковлевского месторождений и магматических руд Ковдорского месторождения. Доказано, что в процессе окомкования добавки низкощелочного красного шлама способствуют улучшению грануляции, увеличивая средний диаметр гранул. Показано распределение основных расплавообразующих элементов по фракциям окомкованной шихты.

Ключевые слова: шихта, низкощелочной красный шлам, окомкование, фракция, рассев, структура шихты, агломерат, основность, расплавообразующий элемент, связка.

Агломерация – самый эффективный и экономически целесообразный процесс превращения природной железной руды в техногенный продукт для использования его в последующих восстановительных процессах.

Процесс агломерации в целом имеет свою историю: разрушение и обогащение железной руды, подготовка состава шихты в зависимости от требований производства конечного продукта, грануляция и технологические условия спекания окомкованной шихты.

В процессах агломерации железных руд определяющую роль играют их генетические особенности и, главное, минеральный состав, с учетом которого разрабатываются технологии производства окускованного продукта.

Важным этапом подготовки железорудной шихты к спеканию является грануляция, т.е. превращение насыпной массы шихты в окомкованный продукт с высокой газопроницаемостью в спекаемом слое. Окомкованная шихта представляет собой плотную рудную массу с крупными гранулами, погруженными в мелкодисперсную часть шихты, состоящую из аглоруд, железорудного концентрата, флюса, возврата, железосодержащих отходов металлургического производства и кокса. Многочисленные исследования механизмов окомкования свидетельствуют о том, что крупные гранулы имеют «зародышевые центры» – ядра. Установлено, что ядрами являются возврат, крупные обломки рудной

фазы, реже флюс и, как исключение, кокс. В неокомкованной части аглошихты находятся: мелкая рудная фракция, флюс, кокс и остальные мелкие составляющие шихты [1 – 4].

Аглошихта различных металлургических комбинатов сложна и разнообразна по своему минералогическому составу, термическим и физико-механическим свойствам. Именно сочетание этих свойств во многом определяет технологические параметры окислительно-восстановительных процессов спекания и качество получаемой конечной продукции. На заключительных этапах в зонах твердо- и жидкофазного спекания определяющими становятся процессы с участием мелкой фракции шихты. Изменение состава мелкой фракции путем ввода добавок на стадии подготовки шихты позволяет управлять процессом спекания, меняя направление минералообразования связок рудных зерен, и получать агломераты требуемого состава и металлургических свойств.

В настоящей работе предпринята попытка исследования одного из этапов производства агломератов, а именно механизма распределения флюсующей добавки между структурными компонентами окомкованной шихты. Череповецкий металлургический комбинат (ЧерМК) при производстве агломерата использует железные руды двух генетических типов: осадочно-метаморфические тугоплавкие и труднообогатимые железистые кварциты

(Оленегорского и Яковлевского месторождений), а также магматические магний-магнетитовые руды Ковдорского месторождения, чрезвычайно сложные в высокотемпературном переделе. Сложность использования Ковдорского концентрата заключается в необычном минеральном составе и микроструктуре кристаллов магнетита. Магнетит Ковдорского месторождения представляет собой продукт распада магматического расплава на этапе его охлаждения. При этом изоморфные примеси в составе магнетита становятся микрофазами различного состава: Al_2O_3 превращается в герценит $FeO \cdot Al_2O_3$, MgO в магнезную шпинель $MgO \cdot Fe_2O_3$, оксид титана в ульвошпинель $TiO_2 \cdot FeO$. Эти механические включения имеют отличные от кристаллов магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$ состав и температурные интервалы превращений. Установлено, что матрица магнетита, содержащая продукты распада, в свою очередь является магнезиоферритом. В ее составе обнаружено до 3,5 – 4,5 % MgO [5].

По предварительным данным, при производстве агломератов на ЧерМК процесс их упрочнения заторможен в результате наличия в аглошихте тугоплавких железистых кварцитов и ковдорских магнетитов со структурой распада их твердых растворов.

Поскольку процесс формирования агломерата во многом определяется температурным уровнем появления в его составе железосиликатного расплава, образующего связки рудных зерен, было предложено активизировать процесс упрочнения агломерата введением в состав шихты высококальциевой добавки в виде низкощелочных красных шламов (НКШ) Уральского алюминиевого завода. Низкощелочные красные шламы представляют собой тонкодисперсную массу высокой основности с высоким содержанием гематита, полученную путем предварительной обработки обычных красных шламов известковым молочком в реакторе проточного типа. Химический состав низкощелочного красного шлама приведен ниже, % (по массе):

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

Смешивание и окомкование аглошихты во вращающемся барабане является одним из основных технологических процессов, в результате которого влажный и сыпучий материал превращается в макро- и микроструктурную композицию агломерационной шихты, определяющую глубину взаимодействия компонентов шихты и направление минералообразования при ее спекании.

На экспериментальной базе ЧерМК были исследованы состав и структурные особенности гранулированной агломерационной промышленной шихты с добавками 3, 5 и 7 % НКШ. Промышленная аглошихта состояла из смеси концентратов руд Оленегорского и Ковдорского месторождений, Яковлевской аглоруды, отсева агломератов, известняка для поддержания заданной основности и железосодержащих отходов металлургического производства. Химический состав компонентов приведен в табл. 1.

В настоящей работе расчету и дозированию шихтовых компонентов для каждого опыта предшествовало их окомкование в смесителе-окомкователе. Смешивание производилось при частоте вращения чаши 16 об/мин при горизонтальном ее расположении. После этапа смешивания поднималась крышка с мешалкой с помощью специального рычага смесителя-окомкователя, управляющего гидравлической системой, и производился наклон чаши на угол 52° к горизонтали, ориентированной по метке на станине смесителя-окомкователя. Частота вращения смесителя-окомкователя устанавливалась с помощью регулирующей рукоятки. Общая продолжительность смешивания и окомкования составляла 10 мин, в том числе 4 мин – смешивание в сухом виде, смешивание с подачей воду – 6 мин, продолжительность окомкования – 1,5 мин. Конечную влажность шихты определяли с помощью электронного анализатора влажности Sartorius MA100.

Из окомкованной шихты отбирались пробы массой 800 ± 1 г для проведения гранулометрического отсева. Пробы подвергались автоматическому отсеиванию на фракции. Время отсеивания 5 мин. Результат отсеивания представлен в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав компонентов шихты ЧерМК

Компоненты шихты	Массовая доля компонентов, %							
	$Fe_{общ}$	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O
Оленегорский концентрат	65,80	0,58	7,50	0,54	0,33	0,039	0,030	0,040
Ковдорский концентрат	64,00	0,42	0,81	5,70	1,96	1,080	0,025	0,047
Яковлевская руда	61,00	1,31	7,09	0,63	2,83	0,132	0,042	0,033
Белоручейский известняк	–	52,50	0,74	1,70	0,02	–	0,036	0,086
Шлаковая смесь	32,00	21,40	9,40	7,30	2,70	0,890	0,093	0,047
Коксовая мелочь	–	–	–	–	–	–	–	–
Возврат собственный	57,80	7,98	6,32	3,28	1,06	0,130	0,060	0,124

Гранулометрический состав окомкованной шихты

Показатели	База	3 % НКШ	5 % НКШ	7 % НКШ
Гранулометрический состав влажной шихты, % :				
+5 мм	6,6	6,4	6,7	8,0
5,0 – 2,5 мм	26,8	27,9	28,9	31,0
2,5 – 1,6 мм	23,5	24,2	21,6	21,4
– 1,6 мм	43,1	41,6	42,7	39,6
Средний диаметр гранул, мм	2,3	2,3	2,4	2,5

Результаты анализа отсева свидетельствуют о том, что увеличение количества крупных фракций +5 и 5,0 – 2,5 мм и уменьшение суммарного количества двух мелких фракций 2,5 – 1,6 и –1,6 мм является следствием высокой комкуемости шихты. Это же подтверждает возросший от 2,3 до 2,5 мм средний диаметр гранул.

С целью установления влияния добавок низкощелочного красного шлама на состав отдельных структурообразующих элементов шихты: ядра, наката и мелких фракций был проведен подробный анализ окомкованной шихты. Для этого из сырой гранулированной шихты вручную отбирались крупные гранулы и отдельно неокомкованная часть шихты. Затем гранулы последовательно разделялись на центры окомкования – ядра и накаты на них. Неокомкованная фракция шихты рассеивалась на две фракции: 2 – 3 и –1,6 мм. Для каж-

дой из выделенных фракций производился химический анализ на основные расплавообразующие компоненты аглошихты.

В результате проведенного исследования установлено, что химические составы различных фракций (ядра, накатов и неокомкованной части) базовой шихты без добавок низкощелочного красного шлама и трех серий шихт с 3, 5 и 7 % НКШ свидетельствуют о структурной и химической эволюции промышленной шихты ЧерМК при добавках в ее состав низкощелочных красных шламов (табл. 3). Установлено, что ядра окомкованной базовой шихты содержат 52,4 % Fe¹ и имеют основность, близкую к единице. Для ядер характерно повышенное содержание в их составе оксида алюминия до 2,7 %. Предположительно, что в составе ядер присутствуют обломки крупных рудных фракций, содержащих Al₂O₃.

Таблица 3

Химический состав аглошихты с различным количеством НКШ, % (по массе)

	Фракция	Fe	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
База	Ядро	52,4	9,4	9,0	1,0	2,7	2,3	0,2
	Накат	56,4	5,1	7,6	0,7	1,2	2,7	0,4
	2–3мм	54,0	9,4	7,5	1,3	1,2	2,4	0,3
	–2 мм	51,9	9,5	10,3	0,9	1,4	2,8	0,3
3 % НКШ	Ядро	54,6	5,3	10,4	0,5	3,6	1,7	0,2
	Накат	56,1	4,8	8,0	0,6	1,5	2,8	0,4
	2–3мм	53,3	9,3	7,7	1,2	1,7	2,3	0,3
	–2 мм	51,8	9,4	10,1	0,9	1,7	2,9	0,4
5 % НКШ	Ядро	53,3	7,7	8,9	0,9	2,8	2,8	0,3
	Накат	55,6	5,3	8,9	0,6	1,7	2,8	0,5
	2–3мм	53,3	8,3	8,4	0,9	1,8	2,5	0,3
	–2 мм	51,3	9,6	10,0	0,9	1,9	2,8	0,4
7 % НКШ	Ядро	55,5	6,6	8,4	0,8	2,5	1,9	0,2
	Накат	54,9	5,3	9,2	0,6	1,7	2,8	0,4
	2–3мм	53,4	7,5	9,2	0,8	1,9	2,6	0,4
	–2 мм	51,5	9,4	9,9	0,9	1,9	2,8	0,4

¹ Все указанные в тексте результаты химических анализов приведены в % (по массе).

Это могут быть составляющие концентратов руд Ковдорского или Яковлевского месторождений, в составе которых количество Al_2O_3 практически достигает двух и трех процентов (см. табл. 1).

Накаты, плотно прилегающие к поверхности ядер окомкованной базовой шихты, представляют собой мельчайшую рудную фракцию с самым высоким содержанием железа – 56,4 %. В накатах наблюдается пониженное количество расплавообразующих компонентов шихты, его основность (CaO/SiO_2) значительно меньше основности ядер и составляет 0,7. Обращает внимание низкое (1,2 %) содержание в накатах Al_2O_3 . Это количество оксида алюминия, по-видимому, отвечает среднему его содержанию в железорудном концентрате, в составе которого практически в равных количествах присутствуют железистые кварциты, не содержащие в своем составе Al_2O_3 Оленегорского месторождения и железистые кварциты Яковлевского месторождения с 2,9 % Al_2O_3 . По данным химического анализа, в составе концентрата руд Ковдорского месторождения содержание оксида алюминия составляет порядка 2 %, в то время как в природных рудах количество Al_2O_3 колеблется от 2,8 до 5,5 % [6].

Направление минералообразования в процессе спекания агломератов во многом зависит от содержания в их составе железа и величины основности шихты. В базовой шихте расплавообразующими являются две неокомкованные фракции, имеющие разный состав: средняя (2 – 3 мм) высокожелезистая (54,0 % Fe), имеющая высокую основность 1,3, и преобладающая в составе гранулированной шихты фракция (–2 мм) с низким содержанием железа (51,9 %) и более низкой основностью (0,9). В обеих неокомкованных фракциях наблюдается одинаковое содержание оксида алюминия, отвечающее его количеству в железорудной составляющей базовой шихты.

При добавке в промышленную шихту 3 % НКШ закономерности состава всех составляющих гранулированной шихты изменяются незначительно. В составе ядра отмечено высокое содержание оксида алюминия. В накате железа больше, а оксида алюминия меньше, чем в ядре. Так же сохраняется зависимость содержания железа и основности в обеих фракциях неокомкованной шихты (см. табл. 3).

Если при добавке к промышленной шихте 3 % НКШ закономерности распределения компонентов между структурными составляющими шихты изменились незначительно, то с увеличением низкощелочного красного шлама до 5 и 7 % прослеживается выравнивание состава каждой из фракций, особенно в неокомкованных ее частях. Обращает внимание возросшее по сравнению с базой количество железа в ядрах гранул при добавках низкощелочного красного шлама. Во всех шихтах с добавками НКШ в накатах сохраняется высокое содержание железа и, в отличие от состава мелких фракций, низкая основность. В двух мелких фракци-

ях содержание железа различно, во фракции 2 – 3 мм больше, чем во фракции –2 мм при практически одинаковой в обеих фракциях основности, близкой к единице. Все перечисленное и возросшее количество железа в ядрах гранул шихт с добавками низкощелочного красного шлама, а также выравнивание состава мелких фракций свидетельствует о комкующей роли этих добавок. Об этом же свидетельствует увеличение среднего диаметра гранул от 2,3 мм для базовой шихты до 2,5 мм для шихты с добавкой 7 % НКШ при расसेве мокрой окомкованной шихты (см. табл. 2).

Таким образом, на примере агломерационной шихты, имеющей в своем составе железорудные концентраты различного генезиса, с добавками НКШ показано важное с металлургической точки зрения свойство низкощелочных красных шламов – их комкуемость на стадии рассева сырой гранулированной шихты, что подтверждается при исследовании химического состава каждого структурного составляющего окомкованного продукта (ядра, наката, мелких фракций). Полученные в настоящей работе данные об улучшении комкуемости шихты согласуются с установленными ранее результатами о комкующих свойствах бокситовых красных шламов [7 – 9].

При добавках в промышленную шихту низкощелочных красных шламов содержание оксида алюминия в составе мелких фракций возрастает в среднем на 0,5 %, что с определенным допущением подтверждает включение в состав мелких фракций базовой шихты добавок НКШ, в химическом составе которого количество Al_2O_3 достигает 10,8 %. В окислительно-восстановительных условиях процесса спекания увеличение Al_2O_3 в реакционноспособной части шихты агломератов оказывает определенное влияние на направление минералообразования связок рудных зерен.

Наличие большого количества оксида магния (до 2,8 %) во всех фракциях гранулированной шихты, включая базовую, предположительно может быть объяснено особенностями минерального состава и микроструктуры железных руд Ковдорского месторождения. По данным рентгеноспектрального и электронно-микроскопического методов, исследования количество MgO в матрице кристаллов магнетита составляет 3,5 – 4,5 % при том, что в разных типах руд Ковдорского месторождения количество MgO колеблется от 9,0 до 17,0 %.

Выводы. В работе на примере агломерационной шихты, характерной для условий Череповецкого металлургического комбината, установлено влияние низкощелочного красного шлама на состав, макро- и микроструктурные особенности окомкованной аглошихты.

При исследовании установлено главное свойство низкощелочного красного шлама – его комкуемость. О высокой комкуемости дисперсных шламов при расसेве сырой гранулированной шихты свидетельствует рост количества крупных фракций и уменьшение мелких фракций при увеличении среднего размера диаметра гранул.

Низкощелочной красный шлам имеет в своем составе важное для металлургического сырья сочетание высокой основности с большим содержанием оксидов железа и алюминия, определяющих в процессе последующего спекания шихты направление минералообразования связей рудных зерен. Установлено, что по сравнению с базовой шихтой в мелких фракциях шихт с добавками низкощелочного красного шлама выравниваются показатели основности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. – М.: Металлургия, 1966. – 150 с.
2. Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. Агломерация. – М.: Металлургия, 1967. – 368 с.
3. Малышева Т.Я., Долицкая О.А. Петрография и минералогия железорудного сырья. – М.: МИСиС, 2004. – 422 с.

4. Пузанов В.П., Кобелев В.А. Введение в технологии металлургического структурообразования. – Екатеринбург, 2005. – 406 с.
5. Гайдукова В.С. Электронная микроскопия для решения практических геолого-минералогических задач. – М.: Недра, 1983. – 225 с.
6. Чернышева Л.В., Смелянская Г.А., Зайцева Г.М. Типоморфизм магнетита и его использование при поисках и оценке рудных месторождений. – М.: Недра, 1982. – 235 с.
7. Утков В.А., Леонтьев Л.И. Повышение прочности агломератов и окатышей при помощи бокситового красного шлама // *Сталь*. 2005. № 9. С. 2 – 4.
8. Тащиенко П.А., Утков В.А. О совместном использовании отвальных шламов цветной и черной металлургии // *Металлургия*. 2008. № 11. С. 56 – 57.
9. Утков В.А. Высокоосновный агломерат. – М.: Металлургия, 1977. – 156 с.

© 2014 г. Ширяева Е.В., Подгородецкий Г.С., Малышева Т.Я., Деткова Т.В., Горбунов В.Б.
Поступила 30 июня 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 13–17.

EFFECT OF LOW-ALKALINE RED MUD ON THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF SINTERING MIX OF IRON CONCENTRATES WITH DIFFERENT GENESIS

*Schiryayeva E.V.*¹, Senior Software Engineer, Postgraduate of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals” (shiryayevaelena1@gmail.com)

*Podgorodetskiy G.S.*¹, Cand. Sci. (Eng.), assist. Professor, Head of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

*Malysheva T.Ya.*¹, Dr. Sci. (Geologo-Mineralogical), Professor of Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

*Detkova T.V.*², Cand. Sci. (Eng.), Manager of raw materials use

*Gorbunov V.B.*¹, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

¹ National University of Science and Technology “MISiS” (4, Leningrad pr., Moscow, 119049, Russia)

² Cherepovets Metallurgical plant JSC “Severstal” (30, ul. Mira, Cherepovets, Vologda Region, 162608 Russia)

Abstract. The authors describe the effect of low-alkaline red mud on the composition and structural characteristics of pelletized charge of JSC “Severstal”, consisting of ferruginous quartzites of Olenegorskoe and Yakovlevskoe deposits and Kovdor magnetite ores. It is proved that in the process of pelletizing low-alkaline red mud additives contribute to improve the granulation process, increasing the average diameter of the granules. The distribution of the main melt forming elements was shown for fractions of pelletized charge.

Keywords: charge, low-alkaline red mud, pelletizing, fraction, screen sizing, structure of charge, sinter, basicity, element forming melt, bunch.

REFERENCES

1. Korotich V.I. *Teoreticheskie osnovy okomkovaniya zhelezorudnykh materialov* [Theoretical fundamentals of pelletization of iron-ore materials]. Moscow: Metallurgiya, 1966. 150 p. (In Russ.).
2. Bazilevich S.V., Vegman E.F. *Agglomeratsiya* [Sintering]. Moscow: Metallurgiya, 1967. 368 p. (In Russ.).
3. Malysheva T.Ya., Dolitskaya O.A. *Petrografiya i mineralogiya zhelezorudnogo syr'ya* [Petrography and mineralogy of iron ore]. Moscow: MISiS, 2004. 422 p. (In Russ.).
4. Puzanov V.P., Koblelev V.A. *Vvedenie v tekhnologii metallurgicheskogo strukturoobrazovaniya* [Introduction to the technology of metallurgical structure formation]. Ekaterinburg, 2005. 406 p. (In Russ.).
5. Gaidukova V.S. *Elektronnaya mikroskopiya dlya resheniya prakticheskikh geologo-mineralogicheskikh zadach* [Electron microscopy to solve practical problems in Geology and Mineralogy]. Moscow: Nedra, 1983. 225 p. (In Russ.).
6. Chernysheva L.B., Smelyanskaya G.A., Zaitseva G.M. *Tipomorfizm magnetita i ego ispol'zovanie pri poiskakh i otsenke rudnykh mestorozhdenii* [Typomorphism of magnetite and its use in the search and evaluation of mineral deposits]. Moscow: Nedra, 1982. 235 p. (In Russ.).
7. Utkov V.A., Leont'ev L.I. Increasing the strength of sinter and pellets by means of red bauxite sludge. *Steel in Translation*. 2005, no. 9 (35), pp. 1–4.
8. Tatsienko P.A., Utkov V.A. Combined use of bank sludge formed in ferrous and nonferrous metallurgical operations. *Metallurist*. 2008, no. 11–12 (52), pp. 605–608.
9. Utkov V.A. *Vysokoosnovnyi aglomerat* [Highly basic agglomerate]. Moscow: Metallurgiya, 1977. 156 p. (In Russ.).

Received June 30, 2014