

УДК 622.785

Д.А.Ковалев, А.В.Бабенко, Н.Д.Ванюкова, М.В.Ягольник

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ АКТИВАЦИИ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ НА КАЧЕСТВО ПРОДУКТА И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ПРИ ОКУСКОВАНИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОФЛЮСОВАННЫХ ШИХТ

Виконано аналіз спікання агломерату з урахуванням інтенсифікації твердофазних реакцій між компонентами шихти і їхній зв'язок з утворенням розплаву і формуванням структури окускованого продукту. Проведена серія експериментів на дериватографі Q-1500D для визначення характеру основних реакцій у твердих фазах та реакційної здатності компонентів агломераційної шихти. Основою роботи є активація колошникового пилу шляхом спільного здрибнювання з вапняком. Дослідження виконане з використанням методу математичного планування експерименту Боксу - Бенкіна (трьохфакторний експеримент).

Проведен анализ спекания агломерата с учетом интенсификации твердофазных реакций между компонентами шихты и их связь с образованием расплава и формированием структуры окускованного продукта. Проведена серия экспериментов на дериватографе Q-1500D для определения характера основных реакций в твердых фазах и реакционной способности компонентов шихты агломерации. Основой работы является активация колошниковой пыли путем общего измельчения с известняком. Исследование выполнено с использованием метода математического планирования эксперимента Бокса - Бенкина (трехфакторный эксперимент).

The analysis of agglomeration is executed taking into account intensification of reactions in solid phases between the components of charge. The series of experiments are conducted on derivatograf Q-1500D for determination of character of flowing of basic reactions in solid phases and reactionary ability of components of charge. Activation of BF dust is basis of work by its joint growing shallow with a limestone. Research is executed with the use of the mathematical planning method of Box - Benkin experiment (three-factor experiment).

Введение

Существенное снижение расхода кокса на выплавку чугуна в современных условиях доменной плавки, обусловленное применением высоконагретого комбинированного дутья (природный газ с кислородом), невозможно без коренного улучшения качества железорудного сырья, характеризующегося повышением содержания железа в концентратах, увеличением прочности агломерата и окатышей, улучшением физико-химических свойств, снижением колеблемости физических и химических характеристик.

Это необходимо для сохранения эффективности производства агломерата в условиях осуществления наметившихся тенденций по механической обработке спека и для существенного улучшения показателей доменной плавки. Утилизация отходов металлургического производства в

составе агломерационной шихты уменьшает производительность агломашин и ухудшает качество агломерата.

Постановка задачи. Колошниковая пыль и дисперсные шламы, выдуваемые из доменной печи, обладают крайне низкой активностью и представляют собой возврат агломерата, обладающий высокой температурой размягчения, что повышает температуру образования расплава в процессе агломерации [1]. Целью данной работы является активация колошниковой пыли путем совместного измельчения её с известняком.

В работах [1,2] показано, что активация железорудных материалов: руды, возврата, отсеков агломерата и окатышей при их совместном измельчении с известняком способствует улучшению качества агломерата и окатышей при увеличении производительности. Существенным является то, что улучшение показателей наблюдается при определенном соотношении гематита и оксида кальция в ферритной смеси. Доказана возможность замены оксида кальция кальцитом. Влияние содержания углерода в колошниковой пыли, а также совместно измельченных смесей на процесс агломерации и качество агломерата, является предметом исследования.

Методика исследования. В исследовании использовали шихтовые материалы, химический состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

МАТЕРИАЛ	Fe _{об.}	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	П.П.П.
Железорудный концентрат	63,84	27,4	60,92	9,01	1,03	0,34	0,65	0,65
Железная руда	54,4	-	79,10	18,0	0,4	0,8	1,2	0,20
Колошниковая пыль	45,09	12,24	50,82	9,68	13,09	2,28	3,23	0,82
Известняк	0,28	-	0,40	1,34	53,22	0,92	0,56	43,56
Известь (ч.д.а.)	-	-	-	-	99,9	-	-	-
Кальцит (ч.д.а.)	-	-	-	-	55,9	-	-	44,0

*Коксик А = 15,5 % V = 2,8 % S = 3,0 %

* Ферритная смесь задавалась в шихту в соответствии с планом эксперимента.

Подготовка ферритной смеси. Ферритную смесь получали совместным измельчением колошниковой пыли с известняком. Измельчение производили в мельнице Ш 0,20м, L=0,35м, заполненной стальными шарами. Число оборотов мельницы - 50об/мин; время совместного измельчения выбиралось с учётом развития активационных процессов и составляло ~ 4 мин.

Ферритную смесь для дифференциально-термического анализа получали из CaO(ч.д.а.); CaCO₃(ч.д.а.) и Fe₂O₃(ч.д.а.), исходя из весовых частей (соотношений) на получение однокальцевого феррита, а также при соотношениях CaO : Fe₂O₃ (1:2; 2:1, 1:1). Эти смеси получали простым смешиванием, а для исследования процессов на дериватографе активацию производили растиранием смеси в агатовой ступке.

Смешивание шихтовых материалов производили путем послойной укладки материалов на поддон с последующим перемешиванием слоев между собой до полной гомогенизации шихты

Окомкование шихты осуществлено на диске Ш 0,5м с бортом. Шихта послойно (шихта/вода/шихта) укладывалась на диск с последующим смешиванием слоев и дополнительным увлажнением ($m_{\text{воды}} \approx 200\text{г}$). Шихту окомковывали путём вращения материала по внутренней поверхности диска. Влажность шихты поддерживали в пределах 8,75 – 9,25%.

Загрузка. Загрузку окомкованной шихты в агломерационную чашу была производили вручную. При загрузке соблюдалась равномерность и однородность укладки материала. Слой шихты высотой 250мм укладывался на постель из возврата крупностью 8-10мм массой 250г. Масса шихты составляла ~2,650-3,120 кг.

Описание агломерационной установки Установка оборудована зажигательным горном с концентрационной чашей и нагнетающим электровентилятором для поддержания температуры зажигания 1150-1225°C. Агломерационная чаша с целью снижения теплотерь заключена в термоизоляционный кожух и футерована шамотом. Температуру зажигания шихты и температуру отходящих газов, по которой определяли окончание процесса спекания, контролировали с помощью термопар. Газодинамические параметры процесса контролировали изменением разрежения под колосниковой решёткой. Положение задвижки на газоходе к эксгаустеру не изменяли на протяжении всех опытов.

Испытания на прочность. Для испытаний отбирали пробу агломерата массой 1 кг фракции +10 мм. Пробу помещали в барабан Ш 20мм с двумя полками. Барабан вращался со скоростью 50 об/мин в течение 4 мин. Пробу рассеивали на фракции +5 мм (индекс на удар); -0.5 мм (индекс на истирание); 0.5-5 мм (степень разрушения)

Дифференциально - термический анализ выполнен на дериватографе Q -1500D (нагрев до 1000°C, скорость нагрева 10°C/мин). Исследовали следующие смеси Fe₂O₃+CaO (1:1;1:2;2:1) и смеси, полученные совместным измельчением колошниковой пыли и известняка [КП+И-к] (1:1; 1:2; 2:1).

Дериватограммы экспериментов приведены на рисунке 6.

Спекания агломерационных шихт выполнили в соответствии с трёхфакторным планом эксперимента Бокса-Бенкина (центральное композиционное ортогональное планирование второго порядка для трехфакторного эксперимента). В качестве факторов были выбраны:

содержание возврата – X_1 ; содержание твёрдого топлива – X_2 ; содержание ферритной смеси – X_3 .

Был выбран интервал варьирования факторов и определены величины уровней факторов (интервал варьирования равен 10 – 25% максимального значения фактора) для приведения к условиям стандартной матрицы:

Таблица 2

Натуральные значения факторов для уровней

	$X_1, \%$	$X_2, \%$	$X_3, \%$
Уровень верхний	35	6	10
нулевой	30	4	5
нижний	25	2	0
Интервал варьирования	5	2	5

Все тринадцать опытов были выполнены с обеспечением рандомизации. Опыты, в которых параметры оптимизации (в данном случае – удельная производительность) имеют максимальное, минимальное значение и для нулевой точки были повторены дважды.

Результаты исследования. На основе экспериментальных результатов, определенных в соответствии с планом экспериментов, были получены математические модели для определения удельной производительности, индексов на удар и на истирание. Были проверены адекватности полиномов экспериментальным данным.

$$УП = 0,933 + 0,05463(x_1 - 30)/5 - 0,011625(x_2 - 4)/2 - 0,1687(x_3 - 5)/5 + 0,03275(x_1 - 30)/5 * (x_2 - 4)/2 + 0,03550(x_1 - 30)/5 * (x_3 - 5)/5 - 0,10300(x_2 - 4)/2 * (x_3 - 5)/5 - 0,10038[(x_1 - 30)/5]^2 - 0,11986[(x_2 - 4)/2]^2 - 0,27163[(x_3 - 5)/5]^2$$

$$И_{НУ} = 92 + 0,625 * (x_1 - 30)/5 + 1,813 * (x_2 - 4)/2 - 0,438 * (x_3 - 5)/5 - 2,5 * (x_1 - 30)/5 * (x_2 - 4)/2 - 0,75 * (x_1 - 30)/5 * (x_3 - 5)/5 - 4,625 * (x_2 - 4)/2 * (x_3 - 5)/5 - 1,1875 * [(x_1 - 30)/5]^2 - 1,8125 * [(x_2 - 4)/2]^2 - 3,0625 * [(x_3 - 5)/5]^2$$

$$И_{НИ} = 2 + 0,125 * (x_1 - 30)/5 - 0,0625 * (x_2 - 4)/2 + 1,0625 * (x_3 - 5)/5 + 0,25 * (x_1 - 30)/5 * (x_2 - 4)/2 + 0,75 * (x_1 - 30)/5 * (x_3 - 5)/5 + 1,125 * (x_2 - 4)/2 * (x_3 - 5)/5 + 0,1875 * [(x_1 - 30)/5]^2 + 0,5625 * [(x_2 - 4)/2]^2 + 2,0625 * [(x_3 - 5)/5]^2$$

Таблица 3

Расчетный состав агломерационных шихт и экспериментальные данные по результатам их спекания

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Концентрат, кг	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95
Известняк, кг	0,15	0,15	0,15	0,15	---	0,30	---	0,30	---	0,30	---	0,30	0,15
Руда, кг	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Коксик, кг	0,20	0,10	0,20	0,10	0,13	0,13	0,13	0,13	0,20	0,20	0,10	0,10	0,15

Колошниковая пыль, кг	0,15	0,15	0,15	0,15	---	0,30	---	0,30	---	0,30	----	0,30	0,15
Возврат, кг	1,49	1,49	1,0	1,06	1,49	1,49	1,06	1,06	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27
Смесь (КП+Известняк)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,60	---	0,60	---	0,60	---	0,60	----	0,30
Вес влажной шихты, кг	5,20	5,13	4,67	4,60	5,14	4,96	4,34	430	473	4,44	4,67	4,82	4,82
Продолжительность спекания, мин.	16,5	12,5	32,0	14,0	26,0	19,0	40,0	14,0	25,0	12,5	37,0	22,0	15,0
Усадка, мм	15,0	37,0	32,0	56,0	22,0	55,0	35,0	30,0	45,0	40,0	35,0	45,0	40,0
Вес загруженной шихты, кг	2,72	2,74	2,80	2,55	2,71	2,73	2,79	2,73	2,65	2,72	2,89	2,70	3,12
Вес пирога агломерата, кг	2,49	2,52	2,45	2,35	2,64	2,52	2,50	2,45	2,36	2,43	2,66	2,49	2,81
Вес фракции +8, кг	1,72	1,85	1,85	1,73	1,69	1,95	1,65	1,66	1,64	2,03	1,78	1,55	2,19
Вес фракции +10, кг	1,33	1,40	1,55	1,35	1,25	1,60	1,25	1,29	1,24	1,77	1,39	1,14	1,85

Таблица 4

Изменение влажности шихты, окатышей и количества добавляемой влаги при окомковании шихт с ферритной смесью

№ П/П	Параметры	Без ферритной смеси			С влажной ферритной смесью			С сухой ферритной смесью		
		бентонит, %			бентонит, %			бентонит, %		
		1	0,8	0,5	1	0,8	0,5	1	0,8	0,5
1	Влажность концентрата, %	10,7	10,53	10,51	10,5	10,5	10,5	10,55	10,5	10,5
2	Влажность шихты, %	9,46	10,3	10,31	10,29	10,33	10,30	9,5	9,50	9,55
3	Количество добавляемой влаги, л	2,3	1,66	1,20	0,78	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
4	Влажность окатышей, %	10,3	9,59	9,62	9,75	9,69	9,68	9,70	9,70	9,60
5	Средний размер гранул, мм	11,3	10,4	10,0	10,1	10,2	10,5	13,5	13,2	13,2
6	Прочность гранул, кг/ок.	1,15	1,1	1,06	1,36	1,12	1,17	1,40	1,40	1,40

Таблица 5

Показатели производительности и качества агломерата

Номер опыта	Удельная производительность	Индекс на удар (+5 мм)		Разрушаемость (0,5 – 5 мм)		Индекс на истирание (-0,5 мм)	
	т/м ² час	г	%	г	%	г	%
1	0,682	900	90	80	8	20	2
2	0,978	900	90	75	7,5	25	2,5
3	0,382	930	93	45	4,5	25	2,5
4	0,809	830	83	130	13	40	4

5	0,422	870	87	70	7	60	6
6	0,684	890	89	70	7	40	4
7	0,367	880	88	90	9	30	3
8	0,771	870	87	90	9	40	4
9	0,425	830	83	90	9	80	8
10	0,973	935	93,5	45	4,5	20	2
11	0,316	900	90	50	5	50	5
12	0,452	820	82	145	14,5	35	3,5
13	0,933	920	92	60	6	20	2

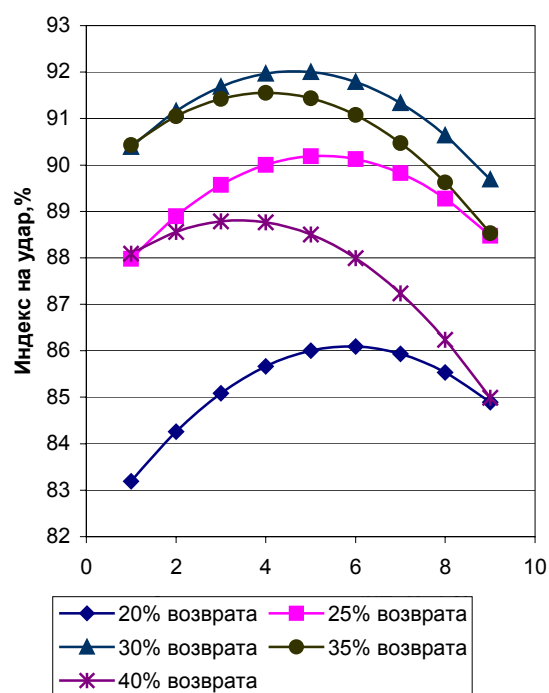


Рисунок 1 - Зависимость ИНУ от содержания ферритной смеси

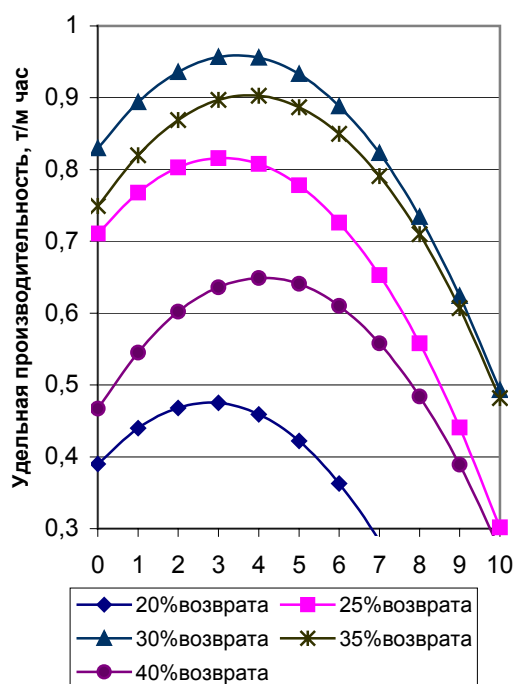


Рисунок 2 - Зависимость УП от содержания ферритной смеси

Шихтовые материалы, используемые для производства агломерата, содержат различные дефекты, которые определяют их химическую активность и физические свойства. Эти структурные дефекты образуются в процессе роста кристаллов или при дроблении (измельчении) для получения заданного минералогического состава шихтовых материалов. Реальные материалы с дефектами имеют больший запас энергии в сравнении с идеальными кристаллическими веществами и, следовательно, обладают большей реакционной способностью. Различие в количестве структурных дефектов определяет параметры процесса агломерации и качество агломерата. С термодинамической точки зрения, изменение величины поверхности зерен в результате измельчения осуществляется за счет увеличения расхода энергии, которая затем реализуется в процессе агломерации.

Дефекты кристаллической решетки, являющиеся результатом измельчения, вызывают движение атомов к более стабильным позициям с соответствующим уровнем энергии.

В процессе агломерации стабильная структура спека создается благодаря внешним и внутренним источникам теплоты, определяющим формирование связей между зернами и степень кристаллизации агломерата. В данном случае под процессом агломерации подразумевается последовательная смена переходных состояний от начала упрочнения спека до его охлаждения. Важную роль в процессе упрочнения спека играют реакции в твердых фазах, продукты которых определяют развитие жидкофазного спекания, конечный минералогический состав агломерата и его металлургические свойства. Анализ вероятных твердофазовых соединений показывает, что они образуются в результате реакций между железосодержащими оксидами и пустой породой спекаемых материалов. Число контактов между этими оксидами, является наиболее существенным фактором, определяющим выход продукта в результате реакций в твердой фазе. Наиболее важными компонентами, участвующими в формировании структуры агломерата являются: CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO и минералы, образующиеся на базе этих компонентов.

Реакции в твердых фазах при агломерации происходят в зоне подогрева шихты. Благодаря быстрому подъему температуры в этой зоне продолжительность твердофазного взаимодействия малая. Количество твердофазного продукта определяется площадью контакта этих компонентов (рисунок 3). Химическое сродство реагирующих веществ в данном случае является необходимым условием. Так, например, при спекании гематитовых руд фаялит может быть получен только в восстановительной атмосфере после восстановления гематита, поскольку гематит в окислительной атмосфере не реагирует с кремнеземом.

Термодинамический подход имеет особое значение в сложных системах при агломерации, когда интенсификация процесса и качество агломерата зависят от первичного твердофазного соединения с низкой температурой плавления, обеспечивающего переход в жидкофазное спекание.

Из ряда процессов, которые могут протекать в системе, термодинамически наиболее вероятным является тот, который сопровождается наибольшей убылью термодинамического потенциала.

Уменьшение термодинамического потенциала ΔZ выражает максимальную работу процесса при постоянном давлении и характеризует «химическое сродство» между веществами.

Из всего многообразия реакций в сложной системе аглошихты, рассмотрим реакции образования силикатов кальция, ферритов кальция, силикатов железа и железокальциевых оливинов. Некоторые из них в достаточной степени освещены в литературе, в частности, реакции

образования силикатов кальция [4]. А данные для образования ферритов кальция и железокальциевых оливинов отсутствуют.

Расчет термодинамического потенциала производили по трехчленной формуле (второе приближение Улиха)[5]:

$$\Delta Z_T = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - a \cdot T \cdot \gamma(T),$$

где $\gamma(T) = \ln(T/298) + (298/T) - 1$.

Для расчета использовали термохимические данные, приведенные в справочнике [6].

Получены следующие уравнения в интервале температур 273К – 1400К соответственно:

$$\Delta Z_T^0 = [-215.476 \cdot 10^3 - 15.48 \cdot T - 19.664 \cdot T \cdot \gamma(T)] \quad (5.1);$$

$$\Delta Z_T^0 = [-30.961 \cdot 10^3 - 17.15 \cdot T - 60.754 \cdot T \cdot \gamma(T)] \quad (5.5);$$

$$\Delta Z_T^0 = [-297.064 \cdot 10^3 - 175.97 \cdot T - 1.129 \cdot T \cdot \gamma(T)] \quad (4.1);$$

$$\Delta Z_T^0 = [+320.494 \cdot 10^3 - 340.24 \cdot T - 23.263 \cdot T \cdot \gamma(T)] \quad (4.6);$$

$$\Delta Z_T^0 = [+12.782 \cdot 10^3 - 15.85 \cdot T - 1.673 \cdot T \cdot \gamma(T)] \quad (5.10);$$

$$\Delta Z_T^0 = [+18.338 \cdot 10^3 - 23.63 \cdot T - 2.426 \cdot T \cdot \gamma(T)] \quad (5.9);$$

$$\Delta Z_T^0 = [-29.652 \cdot 10^3 - 30.12 \cdot T - 6.945 \cdot T \cdot \gamma(T)] \quad (5.7).$$

После расчетной проверки различных реакций установлена возможность протекания реакций, приведенных в таблице.

Результаты расчета по приведенным формулам представлены на рисунках 4 и 5.

Из рассмотренных реакций, которые могут протекать в смеси шихтовых материалов, наиболее вероятной является реакция образования однокальциевого феррита и двухкальциевого силиката. Образование в твердой фазе железокальциевых оливинов и фаялита маловероятно.

Таблица 6

Пояснения к рисункам 4 и 5

Номер	Реакция	
	Рисунок 4	Рисунок 5
1	$\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
2	$3\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2$	$3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$
3	$2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$	$2\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
4	$3\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2$	$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
5	$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	$2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
6	$2\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
7	$\text{SFe}_3\text{O}_4 + \text{SCO} + \text{SiO}_2 + \text{SCaCO}_3 =$ $= \text{CaO}_{0.5} \cdot \text{FeO}_{1.5} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	$\frac{2}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 + \text{CO} = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \frac{2}{3}\text{CO}_2$
8	$\frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{3}\text{CO} + \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 =$ $= \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \frac{1}{3}\text{CO}_2$	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
9		$\text{SFe}_3\text{O}_4 + \text{SCO} + \text{SiO}_2 + \text{SCaO} =$ $= \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SCO}_2$
10		$\frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{3}\text{CO} + \text{SiO}_2 + \text{CaO} =$ $= \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \frac{1}{3}\text{CO}_2$

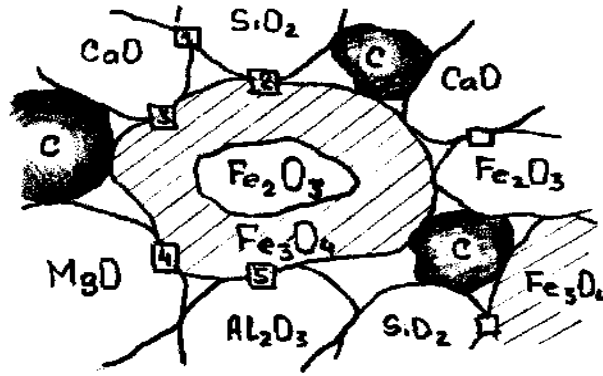


Рисунок 3 - Схема контактов между оксидами агломерационной шихты

1- Ca_2SiO_4 ; 2- Fe_2SiO_2 ; 3- CaFe_2O_4 ; 4- $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; 5- FeAlO_3

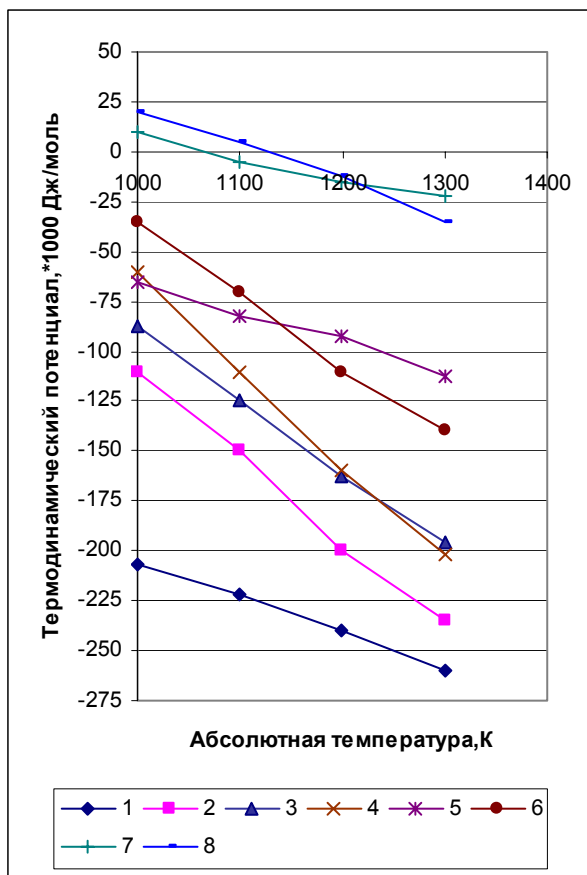


Рисунок 4

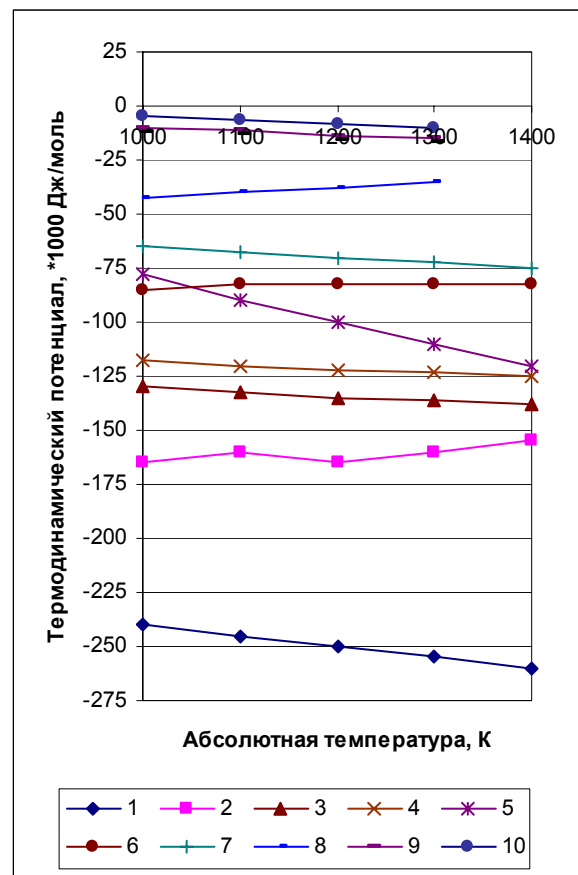


Рисунок 5

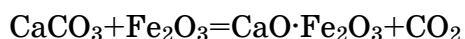
Зависимость термодинамических потенциалов некоторых реакций от температуры.

Благодаря большому числу контактов между CaO и Fe_2O_3 ферриты кальция на стадии твердофазного спекания появляются в значительно больших количествах по сравнению с силикатами кальция. Установлено, что скорость образования ферритов кальция в твердой фазе чрезвычайно большая. При 1200°C в смеси порошков извести и гематита 74% извести переходит в феррит кальция за одну минуту.

Для интенсификации процесса ферритообразования в твердой фазе предложено из гематитсодержащих и известь содержащих компонентов шихты готовить ферритную смесь путем их совместного дробления или измельчения [3]. Среди компонентов агломерационной шихты гематитсодержащими материалами являются: гематитовая руда, частично окисленный возврат, колошниковая пыль, шламы. Последние были подвергнуты спеканию, и их поверхность потеряла активность. Для оценки характера протекания физико-химических процессов в смесях твердых веществ: колошниковая пыль - известняк; гематит (Ч.Д.А.) – известь; гематит (Ч.Д.А.) -кальций, были использованы методы термогравиметрического и дифференциально-термического анализа.

Как известно, реакции между твердыми фазами являются экзотермическими, но в данном случае на значение теплосодержания системы, наряду с образованием ферритов, большое значение оказывают реакции разложения карбонатов и прямого восстановления оксидов железа.

В интервале температур (400-500°C) наблюдается значительное снижение массы образцов, что связано в первую очередь с началом реакции ферритообразования и удалением CO₂:



Исходя из кривых ДТА на рисунке 6, видно, что начало реакции ферритообразования в образцах, прошедших активацию, наблюдается при более низких температурах, а сами реакции протекают в более полном объеме.

При 800°C наблюдается резкое снижение массы образцов и значительное развитие эндотермических реакций. Эффект определяется суммарным влиянием реакций разложения карбонатов кальция и прямого восстановления оксидов железа.

В образце с измельченной колошниковой пылью наблюдается меньшее развитие реакций разложения карбоната, что связано с тем, что активированные и находящиеся в более тесном контакте с частицами гематита карбонаты в большей степени успели прореагировать с гематитом, чем неактивированные. Об этом также свидетельствует и более высокая массопотеря измельченной колошниковой пыли к 800°C.

Так потеря массы равная 500 мг для совместно измельченной смеси достигается при температуре 700°C, а для неизмельченной смеси и только колошниковой пыли – в интервале температур 800-830°C. Это свидетельствует об интенсификации твердофазовых реакций при подготовке исходных материалов совместным измельчением. Результатом этого процесса является увеличение поверхности контакта реагирующих веществ и их активация, благодаря увеличению дефектности исходных структур при измельчении.

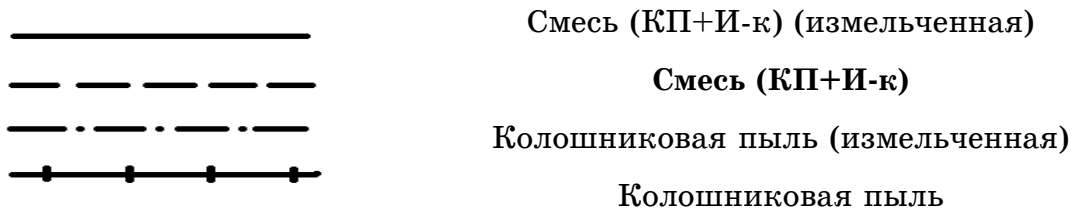
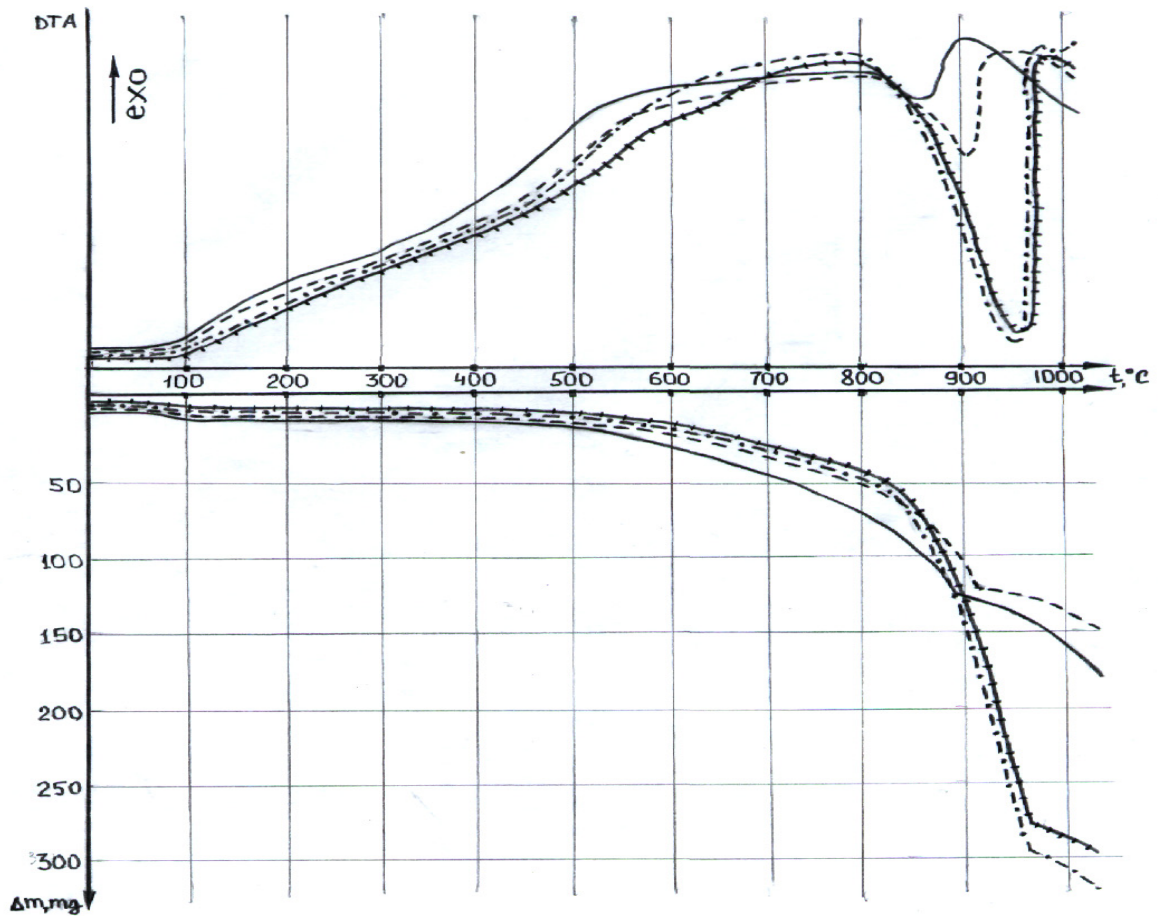


Рисунок 6 - Дифференциально-термический анализ

Выводы

1. Выполнен анализ спекания агломерата с учётом интенсификации твердофазных реакций между компонентами шихты и их связь с образованием расплава и формированием структуры окускованного продукта. Показано, что необходимые свойства расплава можно получить подбором соответствующих соотношений компонентов шихтовых материалов, либо добавлением в шихту смесей, способных увеличивать пропитку шихты. Определены компоненты шихты, обладающие минимальным запасом свободной энергии. К ним относится колошниковая пыль.

2. На основании экспериментальных данных разработаны математические модели для расчёта удельной производительности, индекса на удар и индекса на истирание при изменении расхода возврата, расхода твёрдого топлива и расхода смеси (КП+И-к). Анализ процесса с использованием математической модели показал, что оптимальное количество ферритной смеси изменяется в интервале от 3 до 6%, причём уменьшение количества возврата в шихте до 20% соответствует нижнему пределу расхода смеси. Установлены оптимальные расходы: твёрдого топлива – 3,5-6% , возврата – 20-35%
3. Серия экспериментов, проведенная на дериватографе Q-1500D, показала, что измельчение колошниковой пыли положительно сказывается на её реакционных способностях. Так, все физико-химические процессы, протекающие при равномерном нагреве измельченной колошниковой пыли, начинаются на 25-35°C раньше, чем при нагреве исходной (неактивированной) колошниковой пыли. Положительное влияние активации колошниковой пыли также проявляется при «нагреве» ферритных смесей. При совместном измельчении колошниковой пыли и известняка температура начала образования однокальциевого феррита снижается на 10-20°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роль возврата при образовании жидкой фазы в процессе агломерации // Г.Г. Ефименко, А.И. Каракаш, Д.А. Ковалев // Известия ВУЗов, Черная металлургия, - 1969. - №6. - с. 54-57.
2. Разработка технологии агломерации с ферритными смесями / Д.А. Ковалёв, С.В. Титов, Е.З. Пономарёв // Металлургия и коксохимия. – Киев, 1983. – Вып.79. – с.45-47.
3. Применение смеси известняка с возвратом для повышения прочности агломерата и производительности агломашины // Г.Г. Ефименко, А.И. Каракаш, Д.А. Ковалев // Металлургия и коксохимия. – Киев. -1971. – Вып.14. – с. 3-6.
4. Будников П.П., Гистлинг А.М.- Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат. – 1971.- 487с.
5. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. – Химическая термодинамика. – М.: Металлургиздат. – 1961. - 220с.
6. Верятин У.Д., Маширев В.П. – Термодинамические свойства неорганических веществ. – М.: Изд-во Н.Л. – 1965. – 525с.