

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ВолгГТУ)

На правах рукописи

Новицкий Никита Александрович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПРОИЗВОДСТВА
БРИКЕТИРОВАННОГО ШИХТОВОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО
СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ОКАЛИНОУГЛЕРОДНЫХ БРИКЕТОВ

Специальность 05.16.07 – «Металлургия техногенных и вторичных ресурсов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к. т. н, доц. Гоник И. Л.

Москва – 2017

РЕФЕРАТ

154 стр., 36 рис., 57 табл., 137 источников.

ШИХТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТАЛЛУРГИЯ, БРИКЕТИРОВАНИЕ, ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОТХОДЫ, БРИКЕТ, РЕЦИКЛИНГ, ПРОКАТНАЯ ОКАЛИНА, ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ОКСИД ЖЕЛЕЗА (II), ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III), СМЕШАННЫЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА, ДЕРИВАТОГРАММА, СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ.

Диссертационная работа посвящена исследованиям физико-химических процессов восстановления, протекающим в брикетируемом шихтовом материале в условиях металлизирующего обжига. В работе приведены актуальные данные об объемах накопленных и вновь образующихся железосодержащих отходов металлургического производства на территории РФ и Волгоградской области. Особое внимание уделено проблеме рециклинга отходов в условиях современных технологических процессов черной металлургии. Приведены данные о последних достижениях в области брикетирования рудных материалов и мелкодисперсных отходов.

Объектом исследования является окалиноуглеродный брикет (ОУБ), включающий в себя железосодержащие отходы, восстановитель и отходы эмалевого шликера, используемые в качестве связующего компонента. В работе приводятся методики: исследования процессов восстановления, протекающих в брикете; определения химического состава ОУБ после металлизирующего обжига; определения коэффициента теплопроводности ОУБ после сушки и обжига; проведения дериватографических исследований и опытно-промышленных плавов с применением ОУБ. Уделено внимание вопросу внедрения нового брикетируемого шихтового материала в технологический процесс.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Переработка железосодержащих металлургических отходов в современных условиях.....	9
1.1 Актуальность использования металлургических отходов.....	9
1.2 Типы железосодержащих отходов черной металлургии	11
1.3 Способы рециклинга железосодержащих отходов.....	17
1.4 Связующие вещества, используемые при получении брикетов	29
Выводы по главе 1	38
Глава 2. Материалы, оборудование и методики проводимых исследований	40
2.1 Характеристика объекта исследования.....	40
2.2 Исследование структуры и состава ОУБ после обжига.....	47
2.3 Методика определения коэффициента теплопроводности ОУБ.....	48
2.4 Методика определения восстановимости ОУБ.....	53
2.5 Проведение дериватографического анализа.	56
2.6 Методика определения физико-механических свойств ОУБ	60
2.7 Методика проведения плавок с применением ОУБ в лабораторных печах	63
Выводы по главе 2.....	65
Глава 3. Анализ результатов экспериментальных исследований	67
3.1 Исследование агрегатного состояния полиоксидного связующего компонента при нагреве.....	67
3.2 Исследование структуры и состава ОУБ после обжига.....	70
3.3 Определение коэффициента теплопроводности ОУБ.....	76
3.4 Определение восстановимости ОУБ.....	82
3.5 Проведение дериватографического анализа	85
3.6 Определение физико-механических свойств ОУБ	94
3.7 Проведение плавок с применением ОУБ в лабораторных печах.....	100
Выводы по главе 3.....	104
Глава 4. Практическая реализация объекта исследования	106

4.1 Проведение плавов в промышленных печах с применением ОУБ.....	106
4.2 Рекомендации по изготовлению ОУБ в промышленных условиях	117
4.3 Технология изготовления ОУБ в промышленных условиях	118
4.4 Расчет экономической эффективности применения ОУБ	122
Заключение	126
Библиографический список.....	128
ПРИЛОЖЕНИЕ А	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	146
ПРИЛОЖЕНИЕ В	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	150
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	153

ВВЕДЕНИЕ

Объем производства черных металлов в РФ составляет 10 % всего промышленного производства и 5 % ВВП страны [1]. По оценкам специалистов, на российских металлургических предприятиях отмечен значительный рост объемов производства стали. Только за первое полугодие 2015 года объем выпуска стали составил 35,7 млн. т., что на 0,8 % больше чем в предыдущем году, а за первые 8 месяцев 2015 года производство стали составило 47,78 млн. т [2, 3]. На восьми крупнейших российских комбинатах РФ в период с 2000 по 2014 гг. объем выплавляемой стали увеличился на 20,6 % и составил 71,4 млн. т. При этом доля стали, получаемой в электродуговых печах (ЭДСП) в указанный период увеличилась в 2,6 раза [4, 5]. Рост электросталеплавильного производства требует увеличения потребления оборотного лома, либо расширения сырьевой базы.

В связи с постоянным увеличением доли оборотного лома в составе металлошихты, его объем неуклонно сокращаются. Годовой ресурс амортизационного лома в России составляет 40-45 млн. т, при этом, из-за различных потерь, на переработку направляется около 35 млн. т. В результате роста объемов потребления качественного стального лома возможна ситуация, когда его необходимый расход превысит объемы сырья пригодного к переделу. Кроме этого, из-за увеличения в составе лома таких отходов как автомобильный и электротехнический лом, возникает риск загрязнения металлошихты цветными металлами [6].

Дефицит качественного стального лома требует поиска альтернативного шихтового материала для производства стали, который будет удовлетворять требованиям металлургической промышленности по качеству и себестоимости. Вовлечение железных руд для получения такого шихтового материала маловероятно – их использование минуя доменное производство требует сложной, энергозатратной предварительной подготовки. Кроме этого, по экспертным оценкам, только 25-30 % железных руд, добываемых на территории РФ содержат допустимое количество вредных примесей, наблюдается тенденция снижения

запасов железной руды, что делает переработку техногенных отходов, с целью получения железосодержащего сырья, особенно актуальной [7, 8].

Альтернативный шихтовой материал можно получить из железосодержащих отходов, находящихся в достаточном количестве в отвалах и шламохранилищах металлургических предприятий. Использование таких отходов в металлургическом переделе позволяет одновременно решить несколько задач: сократить объемы образующихся отходов, получить сырье для металлургического производства и улучшить экологическую обстановку в промышленном регионе.

По ориентировочным подсчетам на тонну стали приходится до 0,4 т твердых отходов, включая пыль (15-30 кг), окалину (30-40 кг) и прочие отходы (шламы, стальная обрезь и др.). Исходя из того, что производство стали в РФ за первое полугодие 2015 г составило 35,7 млн. т – это привело к образованию порядка 14 млн. т железосодержащих отходов. Введение в эксплуатацию новых электросталеплавильных агрегатов за последние пять лет привело к увеличению объема пылевых отходов на 28 % [9].

Окалина и пыль аспирационных установок являются ценным сырьем и содержат до 73 % железа. Переработка накопленных и вновь образующихся твердых железосодержащих отходов позволит решить задачу получения шихтового материала удовлетворительного качества в достаточных объемах, однако их использование в качестве металлошихты в неокускованном виде практически невозможно по причине высокой дисперсности и возникновения пылеуноса при завалке, транспортировке и хранении [10, 11].

Существующие на сегодняшний день традиционные способы окускования, пригодные для рециклинга железосодержащих отходов, не позволяют использовать их в полном объеме. Агломерация позволяет утилизировать различные типы отходов, однако, при переработке высокодисперсного материала, ее использование ограничено вследствие ухудшения газопроницаемости агломерата. Недостатком данного способа также является неоднородность агломерата по форме и размерам. Получение окатышей требует контроля влажности при их производстве, которая зависит от используемых сырьевых

материалов и напрямую влияет на гранулометрический состав конечного продукта. При окусковании традиционными способами также отсутствует возможность корректировки компонентного состава получаемого продукта непосредственно в процессе изготовления [12].

Наиболее перспективным способом окускования отходов является брикетирование. Технология брикетирования рудных концентратов и ценных отходов черных и цветных металлов с целью обогащения была известна с начала XX века. Тем не менее, она не нашла широкого применения, поскольку оборудование для прессования имело на тот момент невысокую производительность. Появление высокотехнологичных вальцовых прессов и экструдеров к началу XXI века позволило получать брикетированный материал с высокой производительностью [11]. Тем не менее, проблема получения брикетированного шихтового материала с удовлетворительными механическими свойствами, а также достаточным содержанием в его составе восстановленного железа попрежнему остается актуальной.

Значительный вклад в исследование процессов восстановления железа из оксидов и решение проблем рециклинга металлургических железосодержащих отходов внесли: Ю. С. Юсфин, И. Л. Леонтьев, Г. Н. Еланский, И. Ф. Курунов, Ю. С. Карабасов, Б. М. Равич и др.

Число предприятий, которые в настоящее время занимаются исследованием и опытным производством брикетированных шихтовых материалов на территории РФ и стран бывшего СНГ ограничено. Наиболее крупные из них: ООО «ЭкоМашГео» (г. Тула), ООО «Метаком» (г. Пермь), ЗАО «Спайдермаш» (г. Екатеринбург), Национальная металлургическая академия Украины (г. Днепропетровск, Украина).

Данная работа посвящена вопросу получения брикетированного шихтового материала, содержащего в своем составе отходы металлургического и эмалевого производства, и имеющего при этом удовлетворительные физико-механические свойства. Исследуемый брикетированный шихтовой материал –

окалиноуглеродный брикет (ОУБ) – отличается высокой степенью восстановления железа и минимальным содержанием вредных и нежелательных примесей.

Научная новизна представленной работы:

1 Впервые установлено, что применение полиоксидного связующего компонента (отходов эмалевого производства) в составе брикетируемых смесей повышает степень восстановления последних с 40 % до 43 % – в смесях, содержащих 10 % восстановителя, и с 62 % до 71 % – в смесях, содержащих 20 % восстановителя.

2 Впервые выявлено, и научно обосновано увеличение степени восстановления образцов брикетов с 83 % до 91 % при использовании в составе брикетированных материалов отходов эмалевого производства вместо портландцементного связующего компонента.

3 Разработана методика и определены оптимальные способы применения полиоксидного связующего компонента в брикетируемых смесях, заключающиеся в предварительном обжиге при 800 °С окалиноуглеродных брикетов. Данный температурный режим обжига приводит к повышению прочности готовых брикетов, увеличению скорости нагрева и расплавления металлошихты, существенному снижению продолжительности плавки и, как следствие, уменьшению угара выплавляемого металла.

ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

1.1 Актуальность использования металлургических отходов

К настоящему моменту в отвалах и шламохранилищах металлургических предприятий накоплено более 1 млрд. т отходов, из которых свыше 506 млн. т относятся к отходам от предприятий черной металлургии. В среднем, на металлургических предприятиях, образуется более 10,3 млн. т отходов в год, что составляет 15-20 % от количества общих загрязнений [14, 15].

По экспертным оценкам при производстве 1 т стали, в целом по черной металлургии, образуется следующее количество твердых отходов: шлаки (500-1000 кг), шламы (80-120 кг), пыль (80-120 кг), окалина (30-40 кг), сточные воды (250-300 м³). Суммарно отходы предприятий черной металлургии превышают объем выпуска готовой продукции в 2-4 раза [16].

Накопление металлургических отходов создает ряд экологических проблем: территория, отведенная под хранение отходов, загрязняется тяжелыми металлами (преимущественно цинком, свинцом, кадмием и др.), а также отрицательно влияет на состояние водного бассейна, имеющегося на данной территории – происходит загрязнение водоемов и грунтовых вод.

Под хранение отходов отводится большое количество площадей – полигонов, которые, по оценкам специалистов, занимают около 0,5 млн. га, находясь при этом в индустриально развитых регионах с высокой плотностью населения. В Волгоградской области металлургия занимает третье место после топливно-энергетической и нефтехимической промышленности. На территории области находятся два крупных металлургических предприятия: АО ВМК «Красный Октябрь» (г. Волгоград) и АО «Волжский трубный завод» (г. Волжский). Отвалы и шламохранилища данных предприятий занимают территорию общей площадью 637,75 га: шламонакопитель АО ВМК «Красный октябрь» имеет площадь 128,9 га

(в районе с. Орловка, Городищенский район), шламонакопители и полигоны промышленных отходов предприятия АО «Волжский трубный завод», расположенные вблизи г. Волжский, занимают 508,85 га (по данным результатов государственной кадастровой оценки земель Волгоградской области). Такие места продолжают оставаться источником загрязнения до тех пор, пока не будет решена проблема переработки отходов на их территории.

Не менее актуальны экономические аспекты проблемы накопления отходов. Например, по данным ООО «Группа «Магнезит» по состоянию на 2012 год, расходы на разработку одного проекта по созданию полигона для захоронения пылевых отходов составляют 100-150 млн. руб., транспортные расходы 200-1500 руб./т, расходы на их содержание – около 1 млн руб./год. Ежемесячные выплаты за размещение отходов составляют 170 руб./т [9].

Стоит отметить ценность железосодержащих отходов, пригодных для вторичной переработки. В таблице 1 приведены данные по содержанию железа, а также объемы ежегодно образующихся отходов, исходя из их удельного выхода на тонну стали [9, 16].

Таблица 1 – Объемы образующихся железосодержащих отходов

Тип отхода	Fe _{общ} , %	На территории РФ		По Волгоградской области	
		2000 г.	2014 г.	2000 г.	2014 г.
Окалина (в том числе замасленная), т/год	65-70	304500	801500	18900	50050
Пыль ЭСПЦ, т/год	30-55	147900	389300	9180	24310

Как видно из приведенных данных, на территории Волгоградской области ежегодно накапливается значительное количество отходов, использование которых возможно в достаточном объеме при наличии эффективной технологии рециклинга. Отходы располагаются в непосредственной близости от металлургических предприятий. Их использование в качестве сырьевой базы

позволит уменьшить транспортные расходы и решить экологическую проблему накопления отходов в регионе.

1.2 Типы железосодержащих отходов черной металлургии

Образование железосодержащих металлургических отходов происходит на всех этапах производства черных металлов. Подготовка рудного концентрата, выплавка чугуна, выплавка стали и производство проката являются главными источниками образования железосодержащих отходов. При этом образующиеся отходы являются крупным сырьевым источником для получения шихтовых материалов.

- Шламы агломерационных фабрик – относятся к относительно богатым железосодержащим отходам. Объем воздуха, проходящий через слой шихты при спекании агломерата составляет 2500-3000 м³/т агломерата. Образующийся при этом газ имеет запыленность 1-7 г/м³. 90-95 % шламов образуются при очистке аспирационных установок агломерационных машин, остальные 5-10 % поступают из отделений подготовки шихты, складов, транспортных отделений и пр. Удельный выход агломерационных шламов 30 кг/т агломерата [17, 18].

По химическому составу агломерационные шламы близки к агломерационной шихте, их плотность составляет 3,5-4,3 г/см³, гранулометрический состав отличается полидисперсностью – в них могут встречаться как крупные частицы размером более 2,5 мм, так и мелочь менее 0,008 мм [7, 19]. Химический состав агломерационных шламов представлен в таблице 2

Таблица 2 – Химический состав агломерационных шламов (масс. %)

Fe _{общ}	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
21,78-58,49	2,19-20,79	4,42-9,10	0,99-3,43	0,45-5,92

Продолжение таблицы 2

Mn	P	S _{общ}	Cu	Zn	C _{общ}
0,06-0,41	0,025-0,09	0,14-0,78	0,01-0,04	0,01-0,09	1,78-12,06

- Шламы газоочистки доменных печей. Образуются при улавливании пыли в установках газоочистки колошниковых газов. Колошниковая пыль оседает в сухих циклонах и имеет более грубую фракцию размером >0,1 мм. Шламы доменных печей оседают на второй ступени – в установках мокрой газоочистки и имеют более высокодисперсную фракцию 0,008-0,1 мм. Удельный выход шламов газоочисток доменных печей составляет 25 кг/т чугуна [17].

Плотность доменных шламов составляет 3,0-4,0 г/см³. Химический состав шламов газоочистки доменных печей аналогичен шихте доменных печей и представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав шламов газоочистки доменных печей (масс. %)

Fe _{общ}	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
3,51-49,15	3,28-19,56	5,93-10,96	1,6-3,94	0,13-2,81

K ₂ O	Na ₂ O	P	S _{общ}	Zn	C _{общ}
0,12-0,53	0,08-0,28	0,021-0,23	0,20-0,91	0,46-15,39	6,49-31,55

- Шламы подбункерных помещений доменных печей – отходы образующиеся при гидравлической уборке просыпи самих подбункерных помещений, а также при очистке их систем аспирации и пылеулавливания. Отходы представляют собой полидисперсные пыли агломерата, кокса и извести, содержащие преимущественно фракции 0,063-0,1 мм, а также фракции менее 0,063 мм.

Плотность шламов подбункерных помещений 4,0-4,6 г/см³. Удельный выход шламов 6-29 кг/т чугуна. Усредненный химический состав приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Химический состав шламов подбункерных помещений доменных печей (масс. %)

Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
33,0-55,0	7,0-11,0	1,0-3,0	8,0-28,0	1,0-3,0
MnO	P ₂ O ₅	S	C	Zn
0,1-1,5	0,01-0,2	0,15-0,40	<15,0	<0,02

- Шламы газоочистки конвертеров. Отходящие конвертерные газы, содержат 10-30 г/см³ пыли, в отдельных случаях до 60 г/см³. Количество образующейся пыли зависит от технологии конвертерной плавки: на этапе загрузки лома в конвертер количество пыли увеличивается в 1,5 раза, а при загрузке сыпучих материалов может возрасти в 5-6 раз. Удельный выход шламов 20 кг/т выплавляемой стали или 10-100 кг/т металлошихты [20, 21].

Плотность шламов составляет 4,2-6,0 г/см³. Гранулометрический состав шламов 0,008-0,1 мм и выше. Шлам может содержать достаточно крупные частицы 1,0-2,5 мм и выше. Химический состав представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав шламов газоочистки конвертеров (масс. %)

Fe _{общ}	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
41,18-66,46	2,83-20,59	1,40-2,93	0,11-0,36	0,15-1,48
Mn	P	S _{общ}	Zn	C _{общ}
0,74-1,68	0,036-0,18	0,039-0,32	0,05-4,16	0,49-4,32

- Шламы газоочистки ЭДСП образуются при работе аспирационных установок электросталеплавильных цехов и содержат 2-10 г/см³ пыли [22]. Количество образующихся шламов может меняться в широких пределах (5-75 кг/т стали) и зависит от многих факторов: состава металлошихты, наличия кислородного дутья, количество воздуха, проникающего в агрегат при закрытии, открытии свода и через

технологические отверстия и пр. Удельный выход шлама в среднем составляет 15 кг/т стали.

Плотность шламов газоочистки ЭДСП 3,3-4,3 г/см³, гранулометрический состав: 0,005-0,1 мм (60 % фракций), >0,005 мм (40 % фракций). Химический состав шламов газоочистки ЭДСП представлен в таблице 6 [9, 23].

Таблица 6 – Химический состав шламов газоочистки ЭДСП (% масс.)

Fe _{общ}	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
27,0-55,0	1,5-17,0	2,0-12,0	0,3-10,0	5,0-27,0
MnO	P ₂ O ₅	S _{общ}	C _{общ}	Zn
1,5-6,0	0,02-0,25	0,02-0,5	0,5-3,5	<2,0

- Окалина – образуется в процессе производства проката, а также при его очистки различными способами: дробеструйной обработкой, травлением в растворах соляной и серной кислот, обработкой щелочными растворами и с помощью электролитов. Окалина также образуется при дробеструйной чистке изложниц, термообработке, а также при получении заготовки в установках непрерывной разливки и кузнечном производстве. Удельный выход окалины составляет 25-35 кг/т проката, в некоторых случаях может достигать 43 кг/т проката [17].

Гранулометрический состав окалины зависит от технологии обработки, при которой она образуется: окалина образующая при термообработке представляет собой фракции размером 0,2-2,0 мм (90-95 % фракций), при прокатке 0,5-0,7 мм, наиболее крупные фракции 2,5 мм. При дробеструйной обработке образуется пыль фракцией менее 0,001 мм. При гидравлическом удалении окалины с поверхности металла окалину собирают в отстойниках: более крупные фракции оседают в первичных, а мелкие фракции – во вторичных отстойниках. Окалина накопленная в отстойниках после гидравлической уборки может содержать 1,74-3,8 % масел [25].

Насыпная плотность окалины составляет 1,37-1,57 г/см³, истинная плотность 4,6-5,6 г/см³. Химический состав окалины также сильно различается в зависимости от марки стали и технологии обработки. Химический состав окалины представлен в таблице 7 [26].

Таблица 7 – Химический состав окалины (% масс)

Fe _{общ}	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
61,0-72,49	0,22-2,70	≤2,02	≤0,40	0,17-4,07
MnO	C	S	P	Ni
0,03-0,86	0,3-4,1	0,011-0,12	0,007-0,03	0,025-0,05

Шламы агломерационного и доменного производства после обработки в отстойниках и на дренажных площадках используются также в качестве добавки к агломерационной шихте. Однако объем использования шламов небольшой. Это связано с необходимостью их предварительного увлажнения и окомкования для введения в агломерационный процесс, а также с химическим составом данных отходов. Шламы имеют низкую массовую долю железа, а также примеси цветных и щелочных металлов, что отрицательно влияет на протекание доменного процесса [7, 19].

Шламы газоочистки конвертеров и ЭДСП после обезвоживания также используются в агломерационном производстве в сочетании с другими видами отходов. Разброс значений крупности частиц конвертерного шлама и наличие в нем достаточно крупных частиц вызывает определенные трудности при переработке [18]. Но основной проблемой переработки шламов сталеплавильного производства является наличие в них примесей цветных металлов, в частности цинка. Содержание в агломерационной шихте цинка приводит к образованию настывей в шахте доменной печи, что уменьшает ресурс футеровки, нарушает движение шихтового материала и нарушает процесс плавки.

При добавлении шламов ЭДСП в агломерационную шихту повышенное извлечение цинка возможно только при создании определенных

термодинамических условий за счет повышения расхода топлива и добавления флюсующих компонентов для повышения основности шихты [22, 27]. Согласно общим требованиям содержание цинксодержащих отходов в агломерационной шихте должно составлять 100-150 кг/т аломерата при содержании в них цинка не более 0,3 %, при этом содержание цинка в агломерате должно быть не более 0,05 %. При расчете на количество выплавляемого металла цинковая нагрузка для доменной печи не должна превышать 200-250 г/т чугуна [22, 24].

Прокатная окалина с минимальным содержанием масел используется на металлургических предприятиях практически полностью, однако ее использование не совсем рационально, при учете высокой массовой доли железа и минимального количества вредных и нежелательных примесей. К примеру окалину используют в качестве постели при завалке лома в металлургический агрегат. Также ее используют в неокускованном виде в качестве раскислителя при плавке в ЭДСП. Газовый поток печи, а также разрежение под сводом может приводить к значительному выносу ее из агрегата.

Замасленная окалина преимущественно используется в доменном производстве – после предварительного измельчения и сгущении полученную суспензию через фурмы вдувают в доменную печь, однако такие технологии не всегда оправданы с экономической точки зрения. Кроме этого в составе загрязнителей замасленной окалины могут присутствовать: фенолы, бензолы, толуолы, полихлорированные бифенилы, полиароматические углеводороды. Наличие этих веществ в атмосфере представляет собой большую опасность. Наличие масел обуславливает высокую степень гидрофобности данных отходов при ее сохраняющейся способности к адсорбции извести [17, 26].

В таблице 8 представлены данные по степени использования различных типов железосодержащих металлургических отходов

Таблица 8 – Степень использования различных типов отходов

Тип железосодержащих отходов	Коэффициент использования	Fe _{общ} , масс %
Шламы агломерационных фабрик	0,84	21,78-58,49
Шламы газоочистки доменных печей	0,69	3,51-49,15
Шламы подбункерных помещений доменных печей	0,88	33,0-55,0
Шламы газоочистки конвертеров	0,95	41,18-66,46
Шламы газоочистки ЭДСП	0,48	27,0-55,0
Окалина первичных отстойников/ Окалина замасленная	0,99/0,75	61,0-72,49

Анализ представленных данных показывает, что шламы газоочистки ЭДСП и окалина имеют наименьший коэффициент использования и при этом достаточную для возврата в передел массовую долю железа, что говорит о перспективе их использования в качестве техногенного сырья.

1.3 Способы рециклинга железосодержащих отходов

На сегодняшний день можно выделить два направления переработки железосодержащих отходов в металлургии: по отдельным технологиям посредством специализированного оборудования или по традиционным технологиям с использованием доменных, сталеплавильных и конвертерных металлургических агрегатов.

Применение специализированного оборудования позволяет перерабатывать различные типы отходов: путем их предварительного окомкования с последующим получением ГБЖ (Midrex, ХиЛ, Purofer), получением передельного чугуна (ITmk3, FASTMELT), металлизированных окатышей и др., а также путем жидкофазного восстановления (POMELT, REDSMELT) с получением жидкого чугуна. Отдельные технологические процессы переработки отходов получили широкое распространение в странах ЕС, США и Канаде. В США и Канаде 63 %

сталеплавильных заводов утилизируют пыль с помощью отдельных технологических процессов, а в странах ЕС посредством Вельц-процесса общей производственной мощностью до 850 тыс. т/год перерабатываются 80 % металлургических отходов [29, 30]. Основой Вельц-процесса является карботермическое восстановление цинксодержащих отходов во вращающейся печи. При вельцевании дисперсные отходы в неокискованном виде совместно с твердым восстановителем загружают в печь. Пары цинка возгоняются и осаждаются в фильтрах. На заводе «Азер» (Испания) с помощью Вельц-процесса перерабатывают дисперсные металлургические отходы, объем переработки которых составляет 80 тыс. т/год. В результате данной технологии получают 30 тыс. т брикетированных вельц-окислов содержащих 54 % Zn и 10 % Pb и 50 тыс. т шлаков. При этом железо, содержащееся в шлаке, остается неизвлеченным [31].

Фирма Orinoco Mining (Венесуэла) занимается изготовлением металлизированного полупродукта из железосодержащих отходов по четырехстадийному технологическому процессу, состоящему из подготовки железосодержащего сырья и восстановительного газа, восстановления железосодержащего сырья в кипящем слое и прессования восстановленного продукта. Процесс осуществляется в прессах. Получаемый полупродукт используется на внутреннем рынке, а также для экспорта в Европу и Японию [32]. Данный процесс позволяет получать сырье с высокой степенью металлизации, однако требует больших энергетических затрат – установок для восстановления в кипящем слое и высокотемпературного прессования.

Технология FASTMET, разработанная компанией Kobe Steel (Япония) совместно с компанией Midrex, может применяться для рециклинга колошниковой пыли и шламов доменного и конвертерного производства, пыли ЭДСП. Исходным сырьем являются железосодержащие отходы и уголь. Главным агрегатом процесса FASTMET является печь с вращающимся подом, позволяющая перерабатывать железосодержащие отходы. Конечным продуктом данной технологии являются металлизированные окатыши со степенью металлизации 85-95 %.

Производительность установки 190 тыс. т/год. Химический состав окатышей представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Химический состав металлизированных окатышей (% масс) [33]

Fe _{общ}	FeO	C	S	Zn
70,5	67,2	1,13	0,35	0,004

Технология PRIMUS, разработанная фирмой Paul Wurth (Германия) является логическим продолжением развития технологии FASTMET. Основным агрегатом является печь, имеющая несколько вертикально расположенных секций (см. рисунок 1). Установка PRIMUS позволяет перерабатывать до 60 тыс. т/год дисперсных железосодержащих отходов (пыль газоочистки ЭДСП, доменные и конвертерные шламы) и 15 тыс. т замасленных шламов и окалины [33].

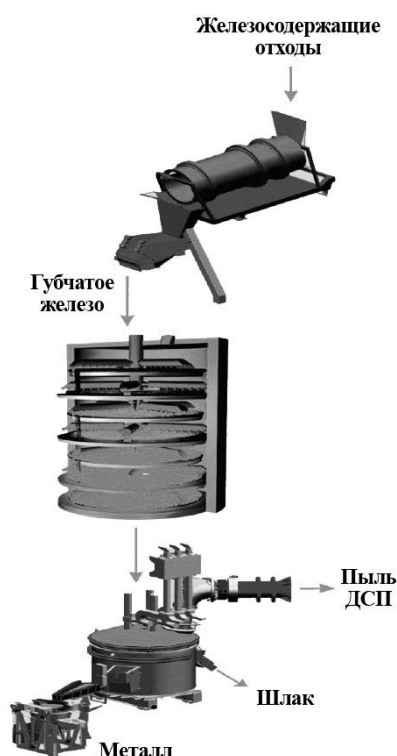


Рисунок 1 – Этапы переработки дисперсных металлургических отходов с использованием процесса PRIMUS

Конечным продуктом технологии PRIMUS является 75 тыс. т/год металлizedанного сырья – губчатого железа со степенью металлизации 95 % и цинковый концентрат с содержанием цинка 55 %.

Однако переработка железосодержащих отходов с помощью специализированного оборудования не всегда целесообразна. На большинстве металлургических предприятий имеет место отлаженная инфраструктура, экономические и территориальные ограничения препятствующие внедрению кардинальных технологических решений. С другой стороны ориентация на эффективное использование вторичных ресурсов требует от предприятий системного подхода для решения проблемы переработки железосодержащих отходов при уже существующих технологиях, исключая существенное их усложнение и ухудшение качества продукции.

При переработке отходов в традиционных металлургических процессах наиболее совершенным агрегатом в отношении вторичных ресурсов является доменная печь, однако доменное производство организовано на крупных предприятиях полного металлургического цикла, количество которых ограничено. Отсутствие доменных печей на небольших заводах затрудняет переработку вновь образующихся и ранее накопленных отходов.

Кроме этого, как указано ранее, существенным недостатком доменного процесса в отношении переработки отходов является ограниченная возможность переработки отходов, имеющих примеси цветных металлов [34, 35].

Если рассматривать возможность переработки отходов в сталеплавильном производстве, то из всех агрегатов для выплавки стали печь ЭДСП наиболее пригодна, так как позволяет использовать шихтовые материалы, содержащие примеси цветных металлов, чем объясняется рост объемов электросталеплавильного производства. Доля стали, получаемой в печах ЭДСП увеличилась с 16,3 % в 2004-2005 гг. до 30,6 % в 2014 г. [36].

С точки зрения переработки железосодержащих отходов, загрязненных цинком и другими нежелательными примесями печь ЭДСП имеет очевидные преимущества перед доменным агрегатом. Исследования ОАО «Механобр-

технология» и ОАО «РУСАЛ ВАМИ» показали, что использование в металлошихте цинксодержащего сырья не оказывает вредного влияния ни на качество стали, ни на срок службы сталеплавильного агрегата. Это подтверждается тем, что в требованиях, предъявляемых к стальному лому, не регламентируется содержание цинка, в отличие от других цветных металлов. Наоборот, накопление в сталеплавильных шламах цинка может приводить к повышению его до 9%, что делает такой продукт экономически выгодным для последующего извлечения цинка в самостоятельный продукт [24].

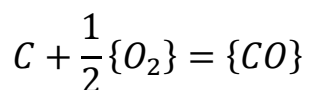
Печь ЭДСП также пригодна для замены стального лома прямовосстановленным железом (ПВЖ), степень восстановления которого 91,4-95,0 %. Научно-техническим центром «Стандартэлектро-С» (г. Москва) проведен анализ работы печей ЭДСП с применением ПВЖ в составе шихты. По данным НТЦ возможна не только частичная, но и полная замена стального лома: на предприятии Stelco (Канада) были проведены опытные плавки, в которых стальной лом был полностью заменен ПВЖ. Продолжительность плавки при этом сократилась с 3 до 1,5 ч, снизился расход флюсующих добавок, потребление электроэнергии на 120-140 кВт×ч/т, расход электродов на 0,5-0,6 кг/т стали. Анализ результатов плавки показал, что при использовании ПВЖ снижается содержание в стали азота до 20 ppm и водорода до 2,5 ppm, также отмечено положительное влияние на состояние огнеупорных материалов [37].

Однако результаты последних исследований показали, что более эффективна замена стального лома металлизированным сырьем из железосодержащих отходов вместо ПВЖ. Так при плавке в ЭДСП вместимостью 220 т на предприятии EZZ Flat (Египет) использование металлизированных окатышей в количестве 43 % массы шихты привело к следующим результатам: расход электроэнергии снизился с 519 до 485 кВт×ч/т стали, уменьшилось время под током с 58-66 мин до 50-55 мин, увеличился выход годного на 5-7 % [38].

Таким образом применение в ЭДСП металлизированного продукта для замены стального лома требует разработки технологических рекомендаций по проведению плавки в сталеплавильном агрегате. Тем не менее получение окускованного

шихтового материала на основе железосодержащих отходов с высокой степенью металлизации и последующим их применением в качестве металлошихты ЭДСП является наиболее перспективным направлением переработки металлургических отходов. Учитывая то, что железосодержащие отходы металлургического производства состоят преимущественно из оксидов железа, наиболее эффективным будет совместное компактирование данных отходов совместно с восстановителем.

ООО «НПМП «Интермет-Сервис» (г. Тула) проведены исследования возможности применения при плавке в ЭДСП железосодержащего шихтового материала, которые показали, что использование в его составе твердого восстановителя гораздо эффективнее чем использование чистого восстановителя (электродного боя, антрацита) отдельно. Это связано с большей теплотворной способностью восстановителя в составе брикетированного материала, обусловленной протеканием реакций окисления твердого углерода и СО, выделяющегося при взаимодействии углерода с оксидами железа, входящими в состав брикета. Особенностью распределения теплоты при использовании брикетированного материала является то, что вначале теплом обеспечиваются эндотермические процессы восстановления оксидов железа, протекающие внутри брикета. Суммарный тепловой эффект от окисления твердого углерода по реакции



составляет 32,8 МДж/кг углерода, а тепловой эффект реакции окисления СО составляет 23,6 МДж/кг. Так как основным источником тепла является реакция окисления углерода, то при условии соблюдения соотношения С/О=1 в брикетированном материале она обеспечит 736,7 кВт×ч/т брикетов. Фактическое значение теплового эффекта может быть и больше – в зависимости от используемого восстановителя [39].

Способность брикетированного материала к образованию СО в начале плавки, до расплавления металлошихты позволяет осуществить дожигание СО на этапе нагрева и создает условия для усвоения выделившейся теплоты окружающим пространством печи. Это является основным преимуществом брикетированного

материала по сравнению с использованием чистого восстановителя, добавляемого при плавке для науглероживания [40, 41].

Также брикетированный шихтовой материал может использоваться в сталеплавильном производстве как заменитель жидкого либо чушкового чугуна, углеродистого скрапа, карбюризатора и флюсов. Так брикеты, содержащие оксиды железа и углеродсодержащие материалы прошли апробацию на ряде предприятий РФ (ОАО «ОМК-Сталь», ОАО «НСММЗ» и др.) с целью замены жидкого и чушкового чугуна. По данным ООО «НПП «Инновационный технологии и материалы» (г. Тула) применение брикетов обеспечивает: повышение выхода годного, снижение расхода передельного чугуна, сокращение образования пыли в процессе плавки, повышение насыпной плотности завалки [42, 43].

Использование брикетированного шихтового материала в электросталеплавильном производстве является оптимальным способом рециклинга железосодержащих отходов, поскольку такие недостатки, как наличие цинка, недостаточная прочность сырья, плохая восстановимость устранимы посредством отработки технологии производства брикетов, в частности компонентного состава.

Брикеты из железосодержащих отходов применялись также в конвертерном производстве на ОАО «Днепропетровский металлургический завод им. Петровского» (Украина). Плавки проводили в 67-тонных конвертерах. Расход брикетов составлял не более 25кг/т стали.

При плавке использовались брикеты изготовленные на предприятии и брикеты производства ООО «ЭкоМашГео» (г. Тула). Состав обоих типов брикетов представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Состав железосодержащих брикетов

Тип брикета	Химический состав, масс. %					
	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	S
Брикеты ООО «ЭкоМашГео»	62,88	29,7	54,12	6,22	3,81	0,20
Брикеты предприятия	58,37	36,79	41,94	9,37	5,52	0,18

Отмечено, что использование брикетов ведет к уменьшению расхода плавикового шпата с 0,7 кг/т стали до 0,26-0,37 кг/т стали. Удельный расход извести также снижается с 70,39 кг/т стали при обычных плавках до 60,5-64,3 кг/т стали при проведении плавки с брикетами. В итоге при использовании брикетов в конвертерных плавках на предприятии положительно сказывается на технико-экономических показателях: погашает дефицит металлолома, используется в качестве эффективного средства корректировки температуры металла, увеличивает выход годного за счет восстановления железа из его оксидов внутри брикета, создает условия раннего формирования основного шлака, что увеличивает стойкость футеровки конвертеров. [45].

Известен опыт изготовления брикетированного шихтового материала из железосодержащих отходов в конвертерном и доменном производствах. Так на ОАО «ЕВРАЗ НТМК» (г. Нижний Тагил) ежегодно накапливалось 570 тыс. т отходов (конвертерные шламы, шламы газоочистки доменных печей, окалина). 20 % данных отходов не подлежали переработке: их реализация сторонним предприятиям была невыгодна из-за отпускных цен, которые не окупали затрат на улавливание и транспортировку, требующую также наличия специальных транспортных средств. Опыт применения железосодержащих отходов в конвертерном производстве показал невозможность их использования в достаточном объеме. Значительная их часть выносилась с отходящими газами, так как содержание в окалине частиц менее 1,25 мм, подверженных пылеуносу, составляло 45 %.

Выходом из сложившейся ситуации стало производство брикетов различного состава: железосодержащих, железоуглеродистых и пр. В составе использовались как органические так и минеральные связующие вещества. Брикетировали на промышленных печах различного типа – вибрационных, коленорычажных, валковых – имеющихся в распоряжении предприятия. Полученные брикеты высушивались в естественных условиях, а также в сушильном оборудовании при температуре 60-100 °. Прочность получаемых брикетов на сжатие составляла 6-

20 МПа. Опытнo-промышленные плавки брикетов проводили в доменной печи объемом 1513 м³. Расход брикетов составил 44 кг/т чугуна. Ухудшения работы печи не наблюдалось, равномерность хода материалов и объем выпуска чугуна остались неизменными [44].

Известен опыт применения брикетированного материала из железосодержащих отходов в качестве шихты для доменных печей различной вместимости предприятия ПАО «НЛМК». Брикеты содержащие конвертерный шлам, коксовую мелочь и цемент использовались в качестве шихтового и промывочного материала. При использовании брикетов в качестве шихты для доменной печи объемом 1000 м³ их расход составил 121-191 кг/т чугуна. Расход кокса при этом снизился на 23,2 кг/т чугуна. При использовании брикетов было отмечено снижение производительности на 103 т/сутки, что связано в основном с особенностями технологии плавки ввиду использования нового шихтового материала, содержащего теплоноситель. Также отмечено, что повышенная цинковая нагрузка не повлияла на накопление цинка в печи, что может быть связано с восстановлением цинка внутри брикета [46].

При использовании брикетов содержащих помимо доменных шламов (59 %), цемента (11 %) и коксовой мелочи (10 %) прокатную окалину (20 %) производительность доменной печи изменилась незначительно. Изготовленные брикеты в количестве 2560 т проплавили в течение 11 суток в доменной печи объемом 2000 м³. Расход брикетов составил 62 кг/т чугуна.

Одним из важнейших направлений использования брикетов, содержащих окалину является промывка горна доменного агрегата. На предприятии ПАО «НЛМК» промывочные брикеты использовались в доменной печи объемом 2000 м³ наравне с промывочным агломератом – для промывки горна. Расход промывочных брикетов составил 6-40 т/сутки. Оба типа промывочной шихты повышали дренажную способность коксовой насадки, при этом расход промывочных брикетов был в 2 раза меньше расхода промывочного агломерата [47].

Проведенные испытания показали, что брикеты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к доменной шихте и могут успешно использоваться при плавке

чугуна. Использование брикетов приводит к снижению расхода кокса. Оксид цинка, содержащийся в брикетах восстанавливается внутри брикета, что также снижает его негативное влияние на расход кокса [46].

Государственным предприятием «УКРГИПРОМЕЗ» (Украина) предложен способ брикетирования металлургических отходов с применением портландцемента. По результатам исследований, проведенных предприятием, прочность брикетов после выдержки 6-7 суток достигает 33-39 МПа. По разработанному проекту построены и введены в эксплуатацию установки для брикетирования на ОАО «Молдавский металлургический завод» (Молдова), ОАО «Арселор Миттал Кривой Рог» (Украина) и ОАО «ОМК-Сталь» (г. Выкса) [48].

Технология безобжигового брикетирования получила широкое распространение, что связано с удобством реализации процесса. В отличие, например, от широко распространенного агломерационного производства, основанном на спекании компонентов получаемого шихтового материала, при безобжиговом брикетировании возможно частичное либо полное отсутствие этапа нагрева, в зависимости от требуемых конечных свойств брикета, что является одним из преимуществ данной технологии [49]. Однако существенным недостатком такой технологии является применение связующих веществ, твердеющих на воздухе, в частности цемента, что может стать причиной снижения эффективности естественной сушки в холодный период. Это связано с особенностями процесса затвердевания данного связующего. Например, известен факт снижения скорости затвердевания цементного связующего при температуре окружающей среды, близкой к 0 °С. Тем не менее, накопленный на сегодня производственный опыт металлургических предприятий в области получения окускованного сырья показал, что наиболее доступной и экономически целесообразной технологией окускования отходов металлургического производства является брикетирование [50].

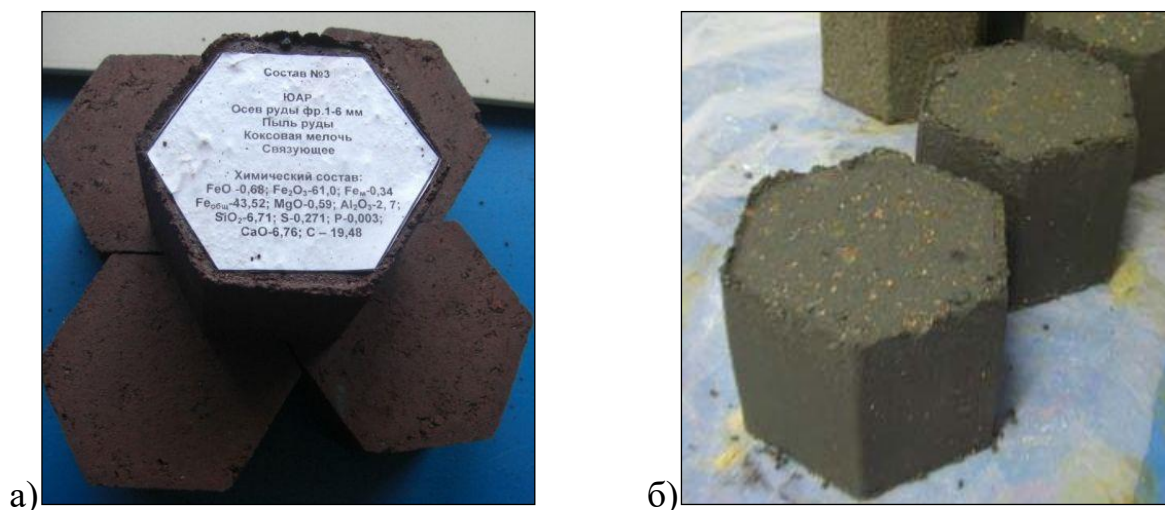
Брикеты имеют значительные преимущества перед традиционными шихтовыми материалами. Они лишены таких недостатков, как разноразмерность кусков, образование мелочи и повышенная истираемость, в отличие от агломерата.

Невозможность производства окатышей, имеющих достаточную основность при высоком содержании SiO_2 ($>5,0\%$) также может быть устранена при брикетировании путем правильного подбора состава брикета [51]

Проблема переработки отходов Енакиевского металлургического завода (Украина) была решена путем внедрения технологии брикетирования, разработанной Украинским институтом по проектированию металлургических заводов. Количество образующихся на предприятии отходов на тот момент составляло 337 тыс. т/год в число которых входили доменные и конвертерные шламы, колошниковая пыль и пр.

Сотрудниками института было предложено обогащение шламов путем их сгущения, смешивания с сухими отходами и последующим изготовлением из данной смеси брикетированного шихтового материала для доменного производства. Общий объем производства брикетов в условиях завода при этом будет составлять 343200 т/год, расход которых составит 80 кг/т чугуна. По оценке сотрудников института экономия материалов за счет использования брикетов составит: 262000 т/год окатышей, 76300 т/год известняка, 33250 т/год кокса [52].

Фирмой «ЭкоМашГео» (г. Тула) разработаны способы модернизации типового вибропрессового строительного оборудования, с целью его адаптации для брикетирования металлургических отходов [53]. В качестве связующего для брикетирования используется портландцемент. В 2001 году фирмой были разработаны и предложены к использованию технические условия ТУ 0320-002-55978394-2001 и ТУ 0780-001-55978394-2001 регламентирующие технологию изготовления различных типов брикетов. Ниже на рисунках показаны образцы брикетов ОАО «ЭкоМашГео», изготовленные по заказу для предприятий «Kumba Iron Ore» (ЮАР) (рисунок 2а) и «KFOURY METALS Co» (Ливан) (рисунок 2б).



а – брикет для компании «Kumba Iron Ore» (ЮАР);
 б - образцы брикетов для «KFOURY METALS Co»(Ливан)
 Рисунок 2 – Образцы брикетов ООО «ЭкоМашГео»

Так в состав брикетов для «KFOURY METALS Co» входят железо- и углеродсодержащие компоненты, а также окускованные ферросплавы. Брикеты могут быть использованы в индукционных печах и заменять до 50 % традиционной шихты.

Одной из перспективных разработок в области окускования дисперсных железосодержащих отходов является метод жесткой экструзии, разработанный компанией «J.C. Steele & Sons» (США). Компания «BHP-Billiton» (Колумбия) имеет три таких линии общей производительностью 700 тыс. т/год.

Внешний вид получаемого брикетированного материала «J.C. Steele & Sons, Inc.» представлен на рисунке 3. В 2011 году была пущена промышленная линия по производству брикетов производительностью 20 т/час на металлургическом заводе компании «Suraj Products Ltd» (Индия).



Рисунок 3– Брикеты компании «J.C. Steele & Sons» (США),
получаемый методом жесткой экструзии

Принципиальным отличием данной технологии от конкурирующих является использование экструдеров, которые позволяют получать брикеты, имеющие прочность на сжатие до 15,5 МПа [54, 55].

1.4 Связующие вещества, используемые при получении брикетов

При брикетировании различных типов высокодисперсных отходов, обладающих недостаточной адгезией, возникают сложности на этапе холодного прессования даже при высоких давлениях до 180 МПа и выше. Получение удовлетворительной прочности брикета без его спекания не представляется возможным. Тем не менее наличие определенной прочности брикетов после прессования необходимо для обеспечения их хранения и транспортировки – во избежание образования некондиционной мелочи. Для этого при брикетировании используют различные связующие вещества.

Оптимальный выбор связующего является определяющим условием прочности и восстановимости брикетов. Увеличение расхода связующего вещества повышает прочность брикета, но при этом приводит к снижению содержания полезных компонентов – разубоживанию брикетированной шихты.

К наиболее распространенным типам связующих компонентов можно отнести: известь, жидкое стекло, цемент, бишофит, бентонитовая глина, лигносульфонат, сульфитно-спиртовая барда, лигнин, каменноугольный пек, а также их различные комбинации.

- Известь – оксид кальция, который также называют негашеной известью, обладает высокими вяжущими свойствами. Плотность негашеной извести 3260-3325 кг/м³, насыпная масса 1380 кг/м³, содержание серы до 0,06 %.

В качестве связующего компонента также возможно применение и гашеной извести – гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который имеет низкую себестоимость, при этом является достаточно прочным связующим компонентом и флюсующим компонентом одновременно. Возможно применение извести с целью удаления избытка влаги из брикетированного материала. Основным недостатком гашеной извести является удаление гидратной влаги уже при 580 °С, что приводит к снижению прочности брикетов.

- Портландцемент. В настоящее время является наиболее распространенным типом связующего вещества. Основными соединениями, входящими в состав портландцемента и придающими ему вяжущие свойства являются силикаты $m\text{CaO} \times n\text{SiO}_2$ (белит и алит). Плотность цемента 3300 кг/м³, насыпная масса 1380 кг/м³, содержание серы – до 0,06 %.

Портландцемент, используемый в качестве связующего компонента, обладает невысокой стоимостью и хорошей смешиваемостью, но содержит большое количество диоксида кремния, что отрицательно сказывается на его применяемости.

Исследования, проведенные национальной металлургической академией Украины совместно с ОАО «Днепропетровский металлургический завод им. Петровского» показали, что при использовании в составе брикета портландцементного связующего компонента в количестве 10-12 %, при расходе брикетов 15-35 кг/т металла в него вносится от 4 до 10 % серы, содержащейся в готовой стали [45].

- Глиноземистый цемент является хорошим связующим компонентом ввиду низкого содержания диоксида кремния (5-10 %) и высокого содержания флюсующих компонентов – глинозема (36-55 %) и извести (35-45 %). Однако высокая стоимость делает невозможным его широкое использование в качестве связующего компонента. Некоторые марки цемента в принципе не могут быть использованы из-за высокого содержания вредных примесей. Фосфат-цемент не используют из-за высокого содержания фосфора, гипс – из-за наличия серы.

Одним из недостатков извести и цемента является то, что для их ускоренного твердения в некоторых случаях необходимы условия аналогичные условиям изготовления строительных материалов (сушка, обеспечение термовлажностной обработки), что значительно усложняет процесс изготовления брикетов [56].

- Бишофит ($MgCl_2 \times 6H_2O$), отдавая при прокаливании влагу, превращается в исключительно прочную кристаллическую соль $MgCl_2$, которая может выступать не только в качестве связующего компонента, но и вещества, переводящего цинк в легколетучие соединения. Его недостатком является то, что после прокаливания он, присоединяя влагу из воздуха, теряет свою прочность.

- Бентонит обладает хорошими вяжущими свойствами. Его основой является монтмориллонит, который при растворении в воде образует коллоидные соединения с развитой удельной поверхностью (600-900 м²/г), обладающие высокой адгезией. Бентонит широко используют при производстве окатышей, однако в качестве связующего компонента для брикетирования он не нашел широкого применения ввиду необходимости дополнительного увлажнения брикетируемой смеси и трудностей при формовании.

- Жидкое стекло натриевое содержит в среднем: 30 % SiO_2 , 13 % Na_2O , 0,8 % примесей Al_2O_3 , и CaO , 0,15 % SO_3 , остальное – вода [57]. Плотность 1360-1450 кг/м³. Жидкое стекло является достаточно распространенным и хорошо зарекомендовавшим себя связующим веществом, предложенным в 1931 г Н. Д. Аверкиевым и Н. В. Удовенко. Исследования показали, что при расходе жидкого стекла в количестве 3-5 % при указанной плотности можно получить

достаточно прочные брикеты после их сушки при температуре 120-500 °С в течение 10-30 мин [56].

Содержание в жидком стекле диоксида кремния и оксидов щелочных металлов, при его разумном количественном соотношении в составе брикета, соизмеримо с содержанием данных примесей в рудных материалах. Таким образом применение жидкого стекла в качестве связующего вещества не приводит к увеличению нежелательных примесей в процессе плавки. Отрицательное влияние диоксида кремния и щелочных металлов может быть устранено подбором соотношения $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ в шлаке, которое обеспечит его жидкотекучесть и хорошую поглощаемость щелочей [56].

Недостатком жидкого стекла принято считать его неудовлетворительную смешиваемость с сухими компонентами, из-за чего следует применять специальные виды смешивания – производить поэтапное смешивание сначала с восстановителем, а затем добавлять концентрат и другие компоненты [58]. Однако одним из главных недостатков жидкого стекла является его стоимость. Применение в качестве связующего вещества только жидкого стекла приводит к значительному удорожанию брикета, таким образом более эффективно его использование в качестве компонента комбинированного связующего вещества. Жидкое стекло используемое в составе комбинированного связующего компонента, вносит пониженное количество щелочей и кремнезема, при этом обеспечивают удовлетворительную механическую прочность брикета после прессования и высокую горячую прочность при нагреве брикета в металлургическом агрегате.

Общим недостатком гашеной извести, портландцемента и других минеральных связующих веществ, в состав которых входят кристаллогидраты, является то, что при нагревании они отдают гидратную влагу, что приводит к потере прочности [59]. Так при проведении промышленных испытаний в реакторе Midrex брикетов экструзии, использующих в своем составе портландцемент отмечено повышенное трещинообразование, приводящее к значительному

снижению прочности. Это явление происходило при 850 °С и обусловлено разрушением цементного камня при данной температуре [60].

- Лигносulfонат порошковый. Согласно ТУ 54-028-00279580-92 содержит: 92 % сухих веществ; 6,3 % серы; 24 % золы (в сухом остатке). Плотность 1300 кг/м³. Имеет невысокий предел прочности на сжатие 0,60 МПа. Исследования Национальной металлургической академии Украины показали, что при использовании лигносulfоната в составе брикетов имеет место высокая подверженность разрушению при высокой влажности [45]. Наиболее эффективным способом повышения вяжущей способности лигносulfоната является его модифицирование поверхностно-активными веществами (ПАВ) и механоактивация, что приводит к удорожанию его стоимости [61].

- Сульфитно-спиртовая барда является побочным продуктом при производстве целлюлозы, которая после выпаривания может быть использована в качестве связующего вещества. Плотность 1275-1400 кг/м³, зольность – 15,5-16 %. Содержание SO₃ в золе концентрата сульфитно-спиртовой барды достигает 28,0 %, содержание серы 18,2 %.

Лигносulfонат и сульфитно-спиртовая барда являются однотипными связующими веществами и обладают удовлетворительной смешиваемостью с сухими компонентами. Наличие органической части позволяет уменьшить расход восстановителя. Однако по причине относительной дефицитности в некоторых регионах, высокой стоимости лигносulfоната и барды, а также высокого содержания серы в сульфитно-спиртовой барде данные связующие вещества не получили широкого распространения.

- Лигнин является отходом гидролизного производства. До настоящего времени не находил промышленного применения и большая его часть направлялась в отвалы, ухудшая экологию. Лигнин содержит 59-66 % углерода, 5,3-5,9 % водорода и 0,23-0,69 % серы. Он имеет зольность до 10 % но обладает невысокими адгезионными свойствами. Применение лигнина позволяет достичь высокой степени металлизации вследствие его дисперсности, приводящей к тесному контакту с восстанавливаемым веществом, однако лигнин вносит в металл серу.

- Меласса (кормовая патока) является отходом свеклосахарного производства, имеет невысокую стоимость и недефицитна. Обладает удовлетворительными адгезионными свойствами и позволяет снизить содержание восстановителя ввиду наличия в своем составе небольшого количества углерода.

Существенным недостатком мелассы является плохая смешиваемость с сухими компонентами, тем не менее она может оказаться весьма перспективным связующим веществом.

- Каменноугольный пек – твердое, хрупкое вещество, являющееся остатком перегонки каменноугольной смолы на коксохимических предприятиях.

Плотность пека 1100-1240 кг/м³, температура размягчения 50-140 °С, температура воспламенения 230-300 °С. Наиболее широкое распространение получил при брикетировании углей [59].

Недостатком каменноугольного пека является то, что при нагреве он частично выгорает, образуя трудно удаляемую копоть, обладает канцерогенными свойствами.

Общим недостатком большинства органических связующих веществ является то, что они позволяют получить холодную прочность, т. е. прочность, которая достигается после прессования и естественной сушки без дополнительной высокотемпературной обработки, однако при нагреве брикетов связующий компонент разрушается или выгорает, в результате чего они теряют значительную часть прочности, рассыпаются под давлением верхних слоев материала и выносятся потоком газов из агрегата. Более стойкие связующие при сгорании образуют спекшийся шлак, который скрепляет частицы брикетов и препятствует их разрушению. Органические связующие вещества помимо частичной замены восстановителя, ввиду содержания углерода также могут вносить нежелательные примеси, в частности серу.

Недостатком практически всех перечисленных типов связующих веществ являются дополнительные расходы на приобретение и транспортировку. Даже такие вещества как меласса и лигнин, являясь по сути отходами производства, требуют дополнительных расходов, так как их накопление имеет место на

предприятиях, которые не относятся к металлургической отрасли. Наиболее перспективным вариантом может быть связующее вещество, которое является отходом, при этом его накопление имеет место непосредственно на металлургическом предприятии.

Разработка комплексного связующего компонента из отходов металлургического производства является одним из направлений кафедры «Технология материалов» Волгоградского государственного технического университета. Такой связующий компонент, наряду с удовлетворительными прочностными характеристиками получаемого брикета, позволяет более эффективно восстанавливать оксиды внутри брикета.

Целью разработок комплексного связующего вещества является:

- обеспечение наиболее эффективных условий взаимодействия компонентов брикета;
- обеспечение высокой холодной и горячей прочности брикетированного материала при минимальном расходе связующего компонента;
- возможность получения связующего компонента из отходов металлургического или смежного производства;
- обеспечение быстрого затвердевания брикетированного материала после прессования, а также обеспечение достаточной прочности после окончательной обработки с целью использования брикетированного материала в различных металлургических агрегатах (ЭДСП, конвертер, доменная печь);
- отсутствие вредных примесей и минимальное количество нежелательных примесей, ухудшающих качество металла и небезопасных при изготовлении и использовании брикетов;
- получение прочностных показателей брикетированного материала, не ухудшающих процесс плавки, а также не нарушающих процессов восстановления внутри брикета;
- обеспечение максимальной влагостойкости брикета.

Разработка нового типа связующего компонента вызвана необходимостью переработки железосодержащих отходов, накопленных к настоящему моменту на

предприятия АО «ВМК «Красный октябрь», и одновременно с этим позволяет утилизировать отходы эмалевого шликера, образующиеся при эмалировании – полиоксидный связующий компонент $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$.

Известны положительные свойства данного вещества:

- данный тип отходов является нейтральным по отношению к оксидам железа, входящим в состав брикета;
- пузырьковая структура расплавленного эмалевого шликера способна воспринимать газы, выделяющиеся из оксида при его взаимодействии с восстановителем, т. е. такой материал служит своеобразным «буферным слоем» для протекающих внутри брикета реакций при его нагреве;
- температура плавления данного связующего компонента 800-900 °C, что соответствует температурному интервалу, в котором возможно протекание реакций взаимодействия оксидов железа и восстановителя;
- эмаль содержит минимальное количество щелочных соединений и не содержит вредных примесей серы и фосфора, что позволяет использовать брикетированный материал в составе шихты для доменного производства.

По причине того, что отходы эмалевого шликера в качестве связующего компонента для брикетирования шихтового материала в черной металлургии ранее не применялись – такой брикетированный шихтовой материал требует проведения исследований его характеристик, а также изучения влияния нового типа связующего компонента на процессы восстановления, протекающие внутри брикета.

На территории Волгоградской области, по предварительным оценкам, накоплено порядка 10-15 тыс. т отходов эмалевого производства, действующего на предприятиях АО ВМК «Красный Октябрь» (г. Волгоград) и АО «Волжский трубный завод» (г. Волжский). При учете объемов выпускаемой продукции предприятий по производству эмалированных изделий, на территории РФ образуется порядка 20 тыс. т/год отходов эмалевого шликера, что, по оценкам настоящего исследования, составляет примерно 500-900 тыс. т отходов, при продолжительности работы предприятий 25-35 лет. Крупнейшими предприятиями

по производству эмалированных изделий являются: ООО «СТАЛЬЭМАЛЬ» (г. Новокузнецк), ОАО «Лысьвенский завод эмалированной посуды» (г. Лысьва), ООО «Эмаль» (г. Магнитогорск) и др.

Применение данных отходов позволит вернуть в передел значительное количество железосодержащих отходов, непригодных к возврату без предварительного окускования.

Обзор научно-технической литературы и периодических изданий с целью получения информации о применении и способах получения брикетированного шихтового материала подтверждает то, что разработка шихтового материала с высоким содержанием железа, получаемого из отходов металлургического и других видов производств является актуальным вопросом и позволяет сформулировать основные задачи исследований:

- 1 Исследовать влияние полиоксидного связующего компонента на механизм восстановления железа в брикетированном шихтовом материале.

- 2 Определить температурно-временные параметры металлизации брикетированного шихтового материала.

- 3 Исследовать физико-механические свойства окалиноуглеродных брикетов.

- 4 Разработать технологические рекомендации для производства металлизированного ОУБ.

Целью представленной работы является разработка технологии металлизации окалиноуглеродного брикета с полиоксидным связующим компонентом, а также исследование процессов восстановления железа, протекающих в нем при нагреве.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1 Площадь территорий, отведенных для хранения металлургических отходов в Волгоградской области составляет 637,75 га. За период 2000-2014 гг. объем железосодержащих отходов увеличился в 2,6 раза и составил: 50,05 тыс. т/год окалины различных типов и 23,3 тыс. т/год пыли и шламов ЭДСП, что говорит об актуальности проблемы накопления и переработки данных отходов на территории области.

2 Такие отходы как замасленная окалина, пыль и шламы ЭДСП имеют наименьший коэффициент использования, который составляет 0,48-0,75. При этом содержание железа в таких отходах достигает 55-72 % что соизмеримо с его содержанием в рудном концентрате.

Использование таких отходов в качестве сырья для металлургических предприятий позволит решить проблемы ресурсосбережения, экологии и получения относительно дешевого шихтового материала с высоким содержанием железа.

3 Наиболее целесообразным способом рециклинга железосодержащих отходов является их использование в качестве предварительно окускованного брикетированного шихтового материала для традиционных металлургических агрегатов, ввиду наибольшего их распространения.

На сегодняшний день имеется значительный опыт использования брикетов из отходов в качестве шихтового материала, но при этом остаются актуальными вопросы получения брикетированной шихты с высокой степенью металлизации, достаточной механической прочностью и содержанием минимального количества вредных и нежелательных примесей.

4 Для придания брикету удовлетворительной прочности применяется большое количество различных связующих веществ, однако большинство из них имеют ряд недостатков, главным из которых является низкий показатель горячей прочности, приводящий к преждевременному разрушению брикета при нагреве.

В качестве связующего компонента для производства брикетированного шихтового материала, содержащего пыль ЭДСП и окалину металлургического производства, предложено использовать отходы эмалевого шликера, накапливаемые при производстве эмалированных изделий, количество которых на территории РФ, по оценочным данным, составляет 500-900 тыс. т.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВОДИМЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Вопросом рециклинга железосодержащих металлургических отходов, а также отработкой технологии изготовления брикетированных шихтовых материалов с использованием металлургических отходов занимается ограниченное число научных учреждений и предприятий РФ, что является одной из причин отсутствия единых подходов к определению и измерению комплекса свойств брикетированных шихтовых материалов. В настоящее время утвержден ряд технических условий, разработанных отдельными предприятиями, которые регламентируют свойства и методы испытаний своей продукции, однако единая нормативно-техническая документация, регламентирующая технические условия на производство шихтовых материалов из отходов черной металлургии отсутствует.

При выполнении исследований была использована нормативно-техническая документация, разработанная ООО «ЭкоМашГео» (г. Тула), ООО «КАРБОНА-Проминтех» (г. Пермь) [120-126]. Используются методики исследования шихтовых материалов НИТУ «МИСиС» (г. Москва), а также методики исследований брикетированных материалов, описанные в работах Б. М. Равича, В. И. Котенева [11, 62].

2.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования является окалиноуглеродный брикет (ОУБ), в состав которого входит прокатная окалина в качестве железосодержащего компонента, электродный бой в качестве восстановителя и полиоксидный связующий компонент. В составе исследуемых ОУБ использовали окалину прокатного производства АО «ВМК «Красный Октябрь». В таблице 11 представлены

результаты химического анализа прокатной окалины, проведенные на кафедре «Энергоэффективные ресурсосберегающие промышленные технологий» НИТУ «МИСиС» (г. Москва).

Таблица 11 – Химический состав прокатной окалины АО «ВМК «Красный Октябрь» (% масс)

Fe	Ni	Si	Cr	Mn	Ca	Na	Al
66,5	0,56	0,53	0,47	0,44	<0,3	0,25	0,18
C	Cu	Mg	Mo	B	S	Co	K
0,13	0,12	<0,1	0,06	<0,015	0,015	0,013	<0,01
P	Zn	V	Ti	Zr	Ba	Sr	O
<0,01	<0,01	0,0087	0,0082	<0,005	0,0025	0,0013	остальн.

Окалина используемая для проведения исследований представляет собой фракции размером 1,0-7,0 мм, имеет насыпную плотность 1,42 г/см³.

Одной из целей данной работы является исследование процессов металлизации и взаимодействие оксидов железа с компонентами брикета. Для того, чтобы исключить влияние побочных примесей используются железосодержащие отходы с наибольшим количеством железа и наименьшим содержанием вредных примесей. Прокатная окалина предоставлена предприятием АО «ВМК «Красный Октябрь», не загрязнена маслом и имеет 65-75 % железа. Замасленная окалина и шламы ЭДСП, накопленные на металлургическом предприятии также пригодны для использования в качестве железосодержащего компонента в брикете после их предварительной подготовки.

В качестве восстановителя для изготовления брикетов в лабораторных условиях использовали электродный бой (графит) ТУ 1911-109-73-2000 плотностью 1,55 г/см³, который был выбран по причине наименьшего содержания серы ($\leq 0,05$ % масс.) и удовлетворительной восстановительной способности [63]. При изготовлении брикетов в промышленных масштабах использование

электродного боя в качестве углеродсодержащего материала затруднительно ввиду удорожания конечного продукта. В таблице 12 приведены основные характеристики различных углеродсодержащих материалов, которые могут быть использованы в брикете в качестве восстановителя [64].

Таблица 12 – Свойства углеродсодержащих материалов

Углеродсодержащий материал	Влажность W^r , %	Зольность A^r , %	Выход летучих V^r , %	Содержание углерода $C_{ТВ}^r$, %
Графит	0,30	1,5	1,20	98,0
Электродный бой	1,0	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	99,0
Доменный кокс	3,30	13,1	1,10	82,5
Литейный кокс	2,0	10,5	1,737	85,75
Антрацит	3,0	11,15	5,13	85,85

Для промышленных испытаний вместо электродного боя использовали коксовую мелочь. Экспериментально установлено, что коксовая мелочь является более активным восстановителем по сравнению с графитом. Присутствие в коксовой мелочи серы может быть компенсировано подбором флюсующих добавок [65].

В составе ОУБ используются отходы эмалевого шликера – полиоксидный связующий компонент $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ и натриевое жидкое стекло ($\text{mNa}_2\text{O} \times \text{nSiO}_2$) плотностью 1,47-1,52 г/см³ с модулем 2,8-3,0 ГОСТ 13078-81. Модуль подбирали опытным путем на основании технологических рекомендаций [66, 67].

Комбинация данных веществ была выбрана по следующим причинам: жидкое стекло обеспечивает быструю схватываемость брикета после прессования и сушки, обеспечивая прочность необходимую для его хранения и транспортировки. Недостатком жидкого стекла является его высокая стоимость, поэтому его эффективнее использовать для придания прочности после прессования и сушки. Для обеспечения горячей прочности брикета используется полиоксидный

связующий компонент $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$. Данное вещество является отходом эмалевого производства АО «ВМК «Красный Октябрь», таким образом его применение позволяет решить задачи экологии – накопление постоянно образующихся отходов в технологических целях, и получения брикетированного шихтового материала с удовлетворительными характеристиками.

В таблице 13 представлены результаты химического анализа полиоксидного связующего компонента, проведенные на кафедре «Энергоэффективные ресурсосберегающие промышленные технологий» НИТУ «МИСиС» (г. Москва).

Таблица 13 – Химический состав полиоксидного связующего компонента (% масс)

Si	Na	C	Ca	Al	Ti	K	B
>25,5	5,550	3,190	1,980	1,530	0,850	0,830	0,820
Co	Ni	Fe	Mn	Mg	Sr	S	Zr
0,810	0,330	0,300	0,300	0,150	0,039	0,037	0,018
Ba	Cr	P	V	Zn	Cu	Mo	O
0,013	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	0,005	<0,005	остальн.

Полиоксидный связующий компонент обладает хорошими адгезионными свойствами при нагреве, нейтральна по отношению к компонентам брикета, а также имеет удовлетворительную горячую прочность, т. к. температура обжига эмали составляет 800 °С [69, 70].

Изготовление полиоксидного связующего компонента $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ возможно также в лабораторных условиях. Технология его получения аналогична технологии получения эмалевой фритты. Исходными компонентами для приготовления полиоксидного связующего компонента в лабораторных условиях являются: борный ангидрид, кварцевый песок, известняк, кальцинированная сода и полевой шпат либо глинозем, взятые в определенном соотношении. Изготавливают полиоксидный связующий компонент следующим образом:

- исходные компоненты измельчают в шаровой мельнице до фракции 0,01 мм, затем смешивают в заданных пропорциях;
- полученную смесь расплавляют в муфельной печи с последующим гранулированием в воду;
- полученный гранулят снова измельчают до фракции 0,05-0,1 мм.

Для изучения агрегатного состояния полиоксидного связующего компонента при нагреве образцы изготавливали по следующей методике:

- полиоксидный связующий компонент смешивали с водным раствором натриевого жидкого стекла в соотношении 10 г раствора плотностью 1,5 г/см³ на 100 г полиоксидного связующего компонента;
- смесь помещали в пресс-форму и прессовали под давлением 15 МПа;
- образцы цилиндрической формы диаметром 25 мм и высотой 10 мм сушили на воздухе (рисунок 4).



Рисунок 4 – Образец для исследования влияния температуры нагрева на физическое состояние полиоксидного связующего компонента

Проведенные ранее исследования показали, что полиоксидный связующий компонент в составе ОУБ повышает его горячую прочность, предотвращая его преждевременное разрушение в процессе нагрева в металлургическом

агрегате [70]. Применение жидкого стекла, в свою очередь, вызвано необходимостью придания прочности брикета после прессования и сушки.

Изготовление лабораторных образцов ОУБ проводили по следующей методике:

- прокатную окалину измельчали в лабораторной шаровой мельнице до получения фракций размером 1,0-3,0 мм при просеивании через сито;
- электродный бой также измельчали в лабораторной шаровой мельнице до получения фракций размером 0,5-2,0 мм при просеивании через сито;
- получали раствор жидкого стекла доведением его до плотности 1,5 г/см³;
- прокатную окалину смешивали с порошкообразным полиоксидным связующим компонентом до получения однородной массы. В электродный бой отдельно добавляли водный раствор жидкого стекла;
- подготовленные компоненты ОУБ смешивали в заданных пропорциях, после чего смесь была готова к прессованию. Давление прессования брикетов составляло 12 МПа.
- после прессования образцы подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре 200 °С, выдержка 1,5 ч. Компонентный состав образцов ОУБ представлен в таблице 14.

Таблица 14 – Компонентный состав окалиноуглеродных брикетов (ОУБ)

Компоненты	Содержание, % (по массе)	Размер фракций, мм
Прокатная окалина	65-85	1,0-3,0
Электродный бой (графит)	5-32	0,5-2,0
Отходы эмалевого шликета (полиоксидный связующий компонент ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$))	3-10	0,01-0,1
Водный раствор жидкого стекла	10 (свыше 100 %)	—

Причиной разработки окалиноуглеродного брикета с полиоксидным связующим компонентом являлась необходимость повышения металлургической ценности шихты, изготавливаемой из железосодержащих отходов: наличие в составе брикета твердого восстановителя позволяет сократить общее время выплавки, что ведет в целом к повышению производительности металлургического агрегата. По результатам ранее проведенных на кафедре исследований было отмечено, что использование ОУБ при выплавке специальных марок чугуна способствует кристаллизации структурных составляющих в глобулярной форме и улучшает механические свойства полученного металла [68].

Для проведения исследований, представленных в работе, были изготовлены следующие образцы ОУБ:

- образцы цилиндрической формы диаметром 25 мм, высотой 20 мм, массой 30 ± 5 г (рисунок 5) для определения коэффициента теплопроводности, проведения макроструктурного анализа и опытных плавов в печи Таммана;



Рисунок 5 – Образец ОУБ после обжига 800 °С, выдержка 2 ч

- образцы цилиндрической формы диаметром 50 мм, высотой 40 мм, массой 240 ± 10 г для определения физико-механических свойств и проведения опытных плавов в лабораторной индукционной печи;
- образцы призматической формы размером 10×10×15 мм, массой 5 ± 1 г для исследований с помощью измерителя теплопроводности;

- брикетированные смеси с различным соотношением железосодержащего компонента, восстановителя и полиоксидного связующего компонента для дериватографических исследований массой до 300 мг.

2.2 Исследование структуры и состава ОУБ после обжига

Для изучения процессов восстановления в ОУБ определяли содержание восстановленного железа в образцах после металлизующего обжига (обжиг, при котором происходит восстановление железа из оксидов) с помощью эмиссионного спектрального анализатора PMI MASTER PRO с измерения 0,005 %.

Анализ содержания восстановленного железа проводили на 3-х сериях по 5 образцов цилиндрической формы с содержанием: электродного боя 2-10 %: диаметр образцов 25 мм, высота 20 мм. Температура обжига 1200 °С, выдержка 2 ч.

Образцы шлифовали на шлифовальном круге М63-П согласно методике подготовки образцов для определения химического состава [71], затем определяли содержание восстановленного железа на центральных и периферийных частях образцов.

Принцип действия PMI MASTER PRO основан на методе эмиссионного оптического спектрального анализа с возбуждением пробы с помощью дуги в атмосфере аргона – объект исследования в процессе проведения анализа подвергается световому излучению, аргон обтекает исследуемый объект, позволяя определить длину спектра испускаемых элементов. Эмиссионный спектрометр фиксирует интенсивность излучения и анализирует состав материала. В приборе используется оптическая система по схеме Паше-Рунге с голографической решеткой 3000 штрихов/мм и линейной CCD системой детектора 8×3000 пикс., которая предназначена для анализа и регистрации светового потока. Анализатор PMI MASTER PRO соответствует требованиям нормативно-технической документации [72].

2.3 Методика определения коэффициента теплопроводности ОУБ

Теплопроводность материала является важной технологической характеристикой, необходимой для определения времени нагрева и расплавления шихтовых материалов в металлургическом агрегате.

Коэффициент теплопроводности ОУБ определяли двумя методами:

- по скорости нагрева образцов, определенной экспериментально;
- с помощью измерителя теплопроводности КИТ-02Ц.

Для определения коэффициента теплопроводности по скорости нагрева образцы ОУБ имели следующий состав:

- прокатная окалина – 77 %;
- электродный бой (графит) – 20 %;
- полиоксидный связующий компонент – 3 %;
- водный раствор жидкого стекла – 3 % (сверх массы).

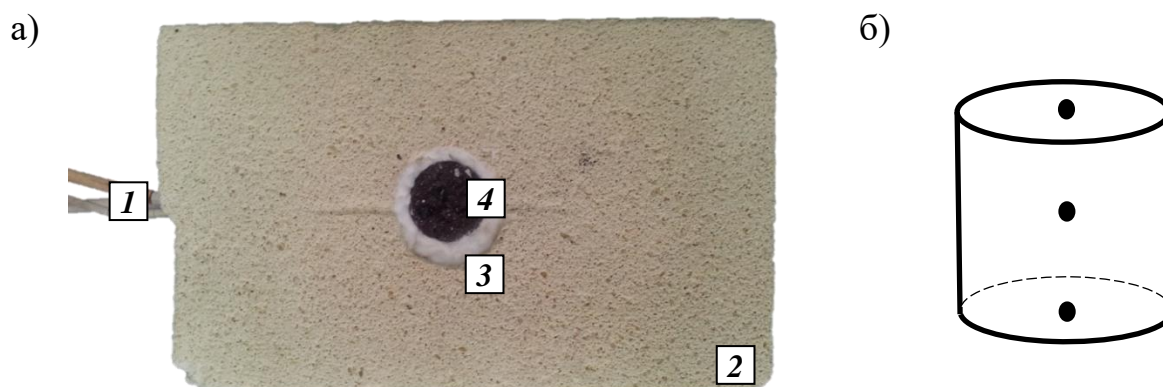
Были подготовлены две серии по 5 образцов:

- образцы после сушки в сушильном шкафу при температуре 200 °С и выдержке 1,5 ч цилиндрической формы диаметром 25 мм, высотой 20 мм;
- образцы после металлизующего обжига 800 °С и выдержке 2 ч цилиндрической формы аналогичного состава.

Для определения коэффициента теплопроводности с помощью измерителя теплопроводности КИТ-02Ц изготовили 4 образца с различным содержанием восстановителя 2-15 % после металлизующего обжига 800 °С, выдержка 2 ч. Образцы имели призматическую форму, размер 10×10×15 мм.

С целью упрощения расчета коэффициента теплопроводности при получении экспериментальных данных, в исследованиях был обеспечен односторонний нагрев образцов. Для этого использовали теплоизоляционный материал – шамотный легковесный кирпич ШЛ-1,0. Брикет размещали в центральной его части, для получения максимальной толщины теплоизолирующего слоя. Свободное пространство между кирпичом и образцом заполняли каолиновой

ватой. На рисунке 6 представлен образец ОУБ и схема расположения термодатчиков в образце.



а) образец ОУБ перед загрузкой в печь: 1 –термодатчики ТХАВ-0188-012 (3 шт.); 2 – шамотный легковесный кирпич; 3 – каолиновая вата; 4 – образец.

б) схема размещения термодатчиков в образце.

Рисунок 6 – Образец ОУБ перед загрузкой в печь и схема расположения термодатчиков

Нагрев осуществляли в лабораторной муфельной печи SNOL-7,2/1300. Температуру образца измеряли согласно схемы, представленной на рисунке в трех точках – на поверхности, в центре и нижней части многоканальным термометром ТМ 5103. Расчет коэффициента теплопроводности на основании распределения температурного поля образца проводили следующим образом: процесс нагрева брикета описывается дифференциальным уравнением Фурье – Кирхгофа

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \cdot \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) + \frac{W}{c \cdot \rho}, \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м×К);

c – удельная теплоемкость, Дж/(кг×К);

ρ – плотность, кг/м³;

t – температура тела, К;

τ – время нагрева тела, с.

W – удельное внутреннее тепловыделение $W = \frac{dQ}{dV d\tau}$, определяемое количеством теплоты dQ , выделяемым объемом dV за время $d\tau$.

Для одностороннего нагрева имеем:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где a – коэффициент температуропроводности тела, Вт/(м×К).

Коэффициент температуропроводности определяется по формуле:

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho}, \quad (3)$$

Следовательно, коэффициент теплопроводности:

$$\lambda = a \cdot c \cdot \rho, \quad (4)$$

С учетом формулы (2) получаем:

$$\lambda = \left(\frac{\frac{\partial t}{\partial \tau}}{\frac{\partial^2 t}{\partial x^2}} \right) \cdot c \cdot \rho, \quad (5)$$

где ∂t – разность температуры печи и брикета, К;

$\partial \tau$ – время, с;

∂x – глубина установки термопары, м.

С помощью установки КИТ-02Ц на образцах размером 10×10×15 мм коэффициент теплопроводности определяли импульсным методом, который является нестационарным методом и основан на экспериментальном нахождении температурного поля исследуемого образца заданной формы.

Для определения расчетной формулы коэффициента теплопроводности условно принято, что образец имеет форму прямоугольной пластины, т. к. потери тепла через боковые поверхности образца такой формы незначительны. Схема определения коэффициента теплопроводности импульсным методом, представлена на рисунке 7.

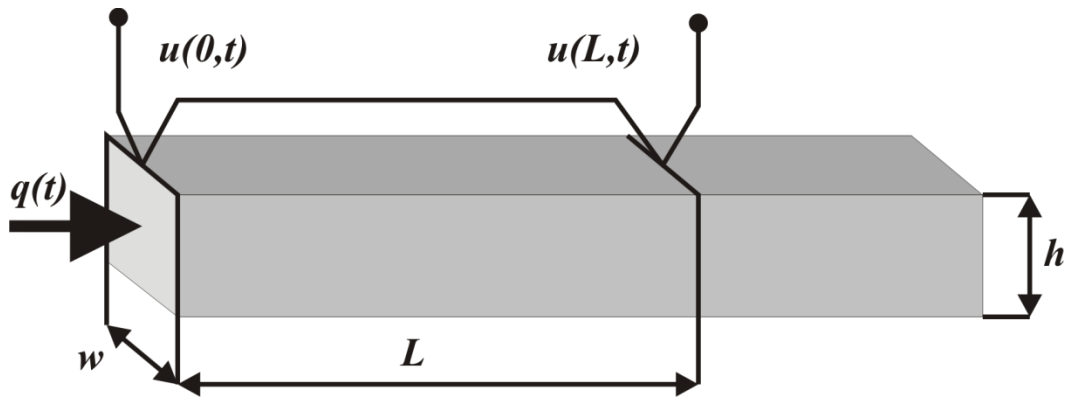


Рисунок 7 – Схема определения коэффициента теплопроводности прямоугольной пластины импульсным методом

Для прямоугольной пластины имеем уравнение линейной теплопроводности:

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}; x \in [0, L]; t \in [0, T], \quad (6)$$

где c, λ – соответственно коэффициенты объемной теплоемкости и теплопроводности;

ρ – плотность кг/м³;

$u(x,t)$ – температура, как функция длины интервала и времени;

Имея данные о температуре образца в точках $[0, L]$, а также о количестве теплоты, поступающем за время измерения T , имеем:

$$u(0,t) - u(L,t) = \Delta u(t), \quad (7)$$

$$Q(0,t) = Q(t) \Big|_{t=0}^{t=T}, \quad (8)$$

Формула определения коэффициента теплопроводности может быть получена многократным интегрированием формулы (7) по x и t .

После преобразований получаем:

$$\frac{LQ(t) \Big|_{t=0}^{t=T}}{hw} = \lambda \int_0^T [u(0,t) - u(L,t)] dt + c\rho \int_0^L \int_0^T u(x,t) dx dt \Big|_{t=0}^{t=T}, \quad (9)$$

Принимаем условие совпадения температурного поля пластины в момент $t = 0$ и $t = T$, т. е.

$$u(x,0) = u(x,T), \quad (10)$$

С учетом (9) определяем коэффициент теплопроводности:

$$\lambda = \frac{kLQ(t) \Big|_{t=0}^{t=T}}{T \int_0^{hw} \Delta u(t) dt}, \quad (11)$$

При выполнении условия (10) необходимо учитывать условие равномерности теплового потока через поперечное сечение образца. Практически это означает, что нагревательный элемент должен иметь форму и размеры, равные форме и размерам поперечного сечения образца. Это создает определенные технические трудности, т. к. каждому исследуемому образцу должен соответствовать свой нагревательный элемент. Поэтому в формулу (11) вместо линейных параметров сечения образца вводится параметр геометрической формы $F(w)$, учитывающий влияние формы и размеров поперечного сечения образца на результаты измерений коэффициента теплопроводности. При этом параметр $F(w)$ не должен зависеть от теплопроводности образца и его толщины.

Работа измерителя теплопроводности КИТ-02Ц реализована на данном принципе и позволяет с высокой точностью определять коэффициент теплопроводности различных материалов при комнатной температуре. Характеристики прибора представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Характеристики измерителя теплопроводности КИТ-02Ц

Технические характеристики	Значение
Диапазон измерения, Вт/(м×К)	1-400
Относительная погрешность, %	3-5
Продолжительность измерения, с	
– минимальная	60
– максимальная	900

Измеритель теплопроводности состоит из двух блоков: измерительного, представленного на рисунке 8, и аналого-цифрового преобразователя. Прибор работает под управлением ОС Windows.

Подготовленные образцы устанавливаются на измерительном столе (нижнем измерительном элементе) и прижимаются нагревателем (см. рисунок 8), после чего установка готова к использованию.

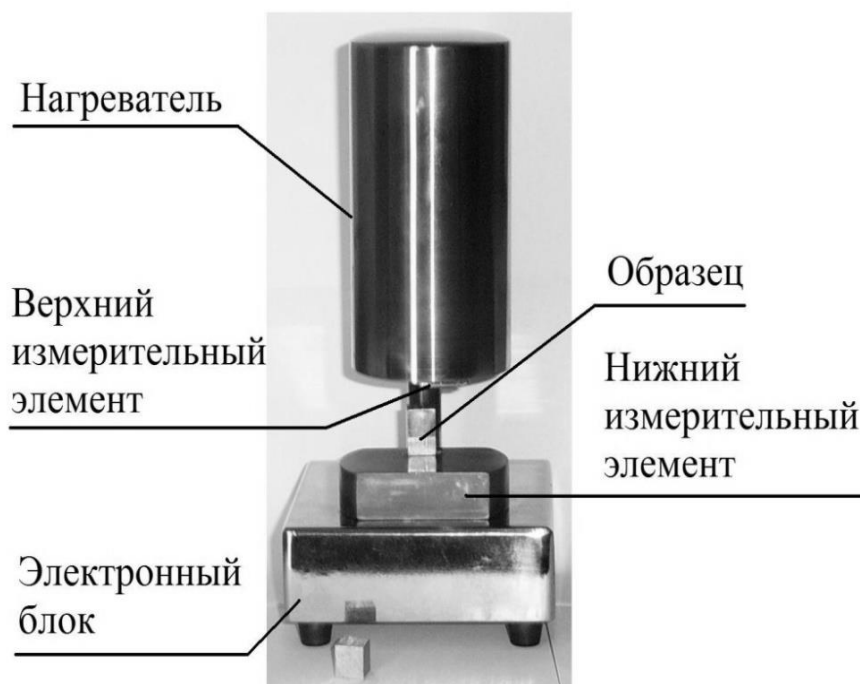


Рисунок 8 – Измерительный блок
измерителя теплопроводности КИТ-02Ц

Определение коэффициента теплопроводности исследуемого образца производится управляющей программой с учетом вводимых значений линейных размеров и геометрической формы.

2.4 Методика определения восстановимости ОУБ

Восстановимостью железорудного материала называется способность оксида железа отдавать связанный кислород восстановителю. Она является важной металлургической характеристикой пригодности шихтового материала к доменной

плавке. В работе определяли восстановимость ОУБ водородом с помощью весового метода А. Н. Похвиснева [78].

Для определения восстановимости подготовили образцы двух различных составов.

Первый состав образцов:

- прокатная окалина – 83 %;
- электродный бой (графит) – 10 %;
- портландцемент – 7 %.

Второй состав образцов:

- прокатная окалина – 83 %;
- электродный бой (графит) – 10 %;
- полиоксидный связующий компонент – 7 %;
- водный раствор жидкого стекла – 3 % (сверх массы).

Восстановимость характеризуется степенью восстановления – отношением изменения массы образца в процессе восстановления к общей массе кислорода, связанного с железом в исследуемом образце:

$$R = \frac{\Delta P}{O_{\text{общ}}} \times 100\% \quad (12)$$

где R – степень восстановления образца, %;

ΔP – изменение массы образца, г;

$O_{\text{общ}}$ – количество кислорода, входящего в оксиды железа в образце, г.

Для расчёта степени восстановления образца необходимо вычислить количество кислорода, входящего в оксиды железа в исходном образце. Для этого воспользуемся следующей методикой [79]:

$$Fe'_{\text{общ}} = \frac{P}{100} \times Fe_{\text{общ}} \quad (13)$$

где $Fe'_{\text{общ}}$ – содержание железа в образце, г;

P – масса образца, г;

$Fe_{\text{общ}}$ – содержание железа в образце по данным химического анализа, %.

$$FeO' = \frac{P}{100} \times FeO \quad (14)$$

где FeO' – содержание оксида железа (II) в образце, г;

FeO – содержание оксида железа (II) в образце по данным химического анализа, %.

$$Fe^{2+} = FeO' \times \frac{56}{72} \quad (15)$$

где Fe^{2+} – количество двухвалентного железа в исходном образце, г.

$$O_{Fe^{2+}} = FeO' - Fe^{2+} \quad (16)$$

где $O_{Fe^{2+}}$ – количество кислорода, связанного с двухвалентным железом в образце, г.

$$Fe^{3+} = Fe'_{\text{общ}} - Fe^{2+} \quad (17)$$

где Fe^{3+} – количество трехвалентного железа в исходном образце, г.

$$O_{Fe^{3+}} = Fe^{3+} \times \frac{48}{112} \quad (18)$$

где $O_{Fe^{3+}}$ – количество кислорода, связанного с трехвалентным железом в образце, г.

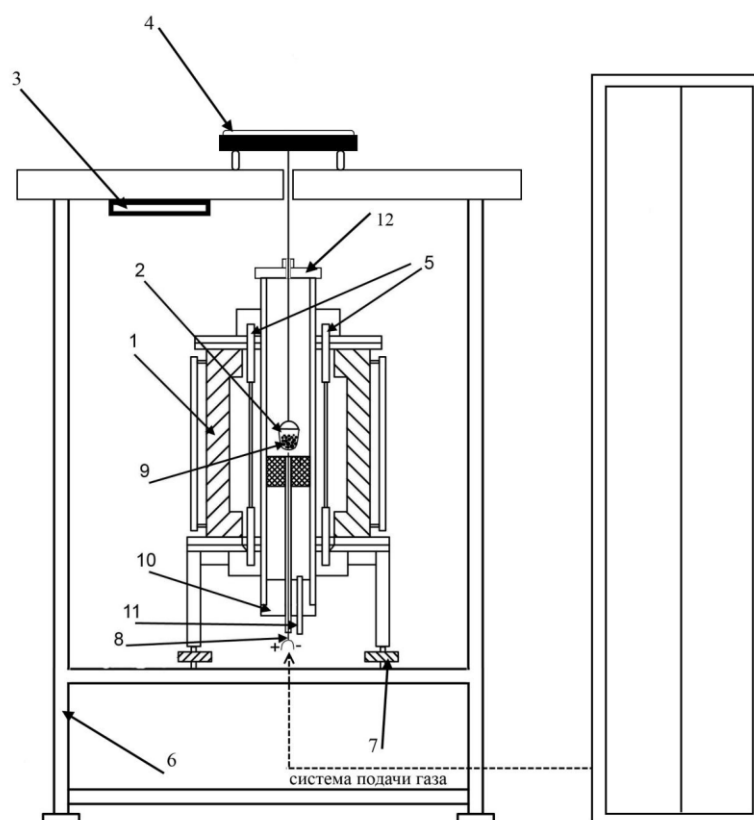
$$O_{\text{общ}} = O_{Fe^{3+}} + O_{Fe^{2+}} \quad (19)$$

где $O_{\text{общ}}$ – количество кислорода, входящего в оксиды железа в исходном образце, г.

Для определения восстановимости ОУБ весовым методом использовали водород. Исследование проводили на установке непрерывного взвешивания, представленной на рисунке 9. Испытуемый образец и корзинку предварительно взвешивали. Печь нагревали до температуры 1000 °С, затем продували азотом во избежание образования гремучей смеси и затем подвешивали образец. Выдержав образец в течение 0,5-1,0 мин. до установления на весах постоянного значения пускали водород, перекрыв азот.

Убыль массы образца фиксировали с помощью аналитических весов: в течение первых 5 минут фиксировали значения через каждую минуту, в течение последующих 35 минут – через каждые три минуты. По полученным значениям

определяли изменение массы образца и строили кинетическую кривую зависимости степени восстановления образца R от времени.



1 – силитовая печь; 2 – корзинка; 3 – вентилятор охлаждения столика;
4 – электронные весы; 5 – нагреватели; 6 – подставка; 7 – регулировочные винты;
8 – термопара; 9 – образец; 10 – заглушка; 11 – штуцер; 12 – крышка
Рисунок 9 – Установка непрерывного взвешивания А. Н. Похвиснева

2.5 Проведение дериватографического анализа.

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) основан на сравнении термических свойств исследуемого образца и эталона из термически инертного вещества (см. рисунок 11). ДТА исследования проводили с целью определения влияния состава образцов на процессы протекающие в брикете при его технологическом нагреве. Для проведения исследований подготовили четыре серии брикетируемых смесей: смеси №1 и №2 содержали 10 % и 20 %

восстановителя соответственно, без связующего компонента; смеси №3 и №4 также содержали 10 % и 20 % восстановителя и 5 % полиоксидного связующего компонента сверх 100 %. Перед приготовлением прокатную окалину и электродный бой подсушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 30 мин и измельчали в лабораторной шаровой мельнице, после чего просеивали на сите с получением фракций размером 0,5-1,5 мм. Составы брикетируемых смесей приведены в таблице 16.

Таблица 16– Состав смесей для дифференциально-термического анализа

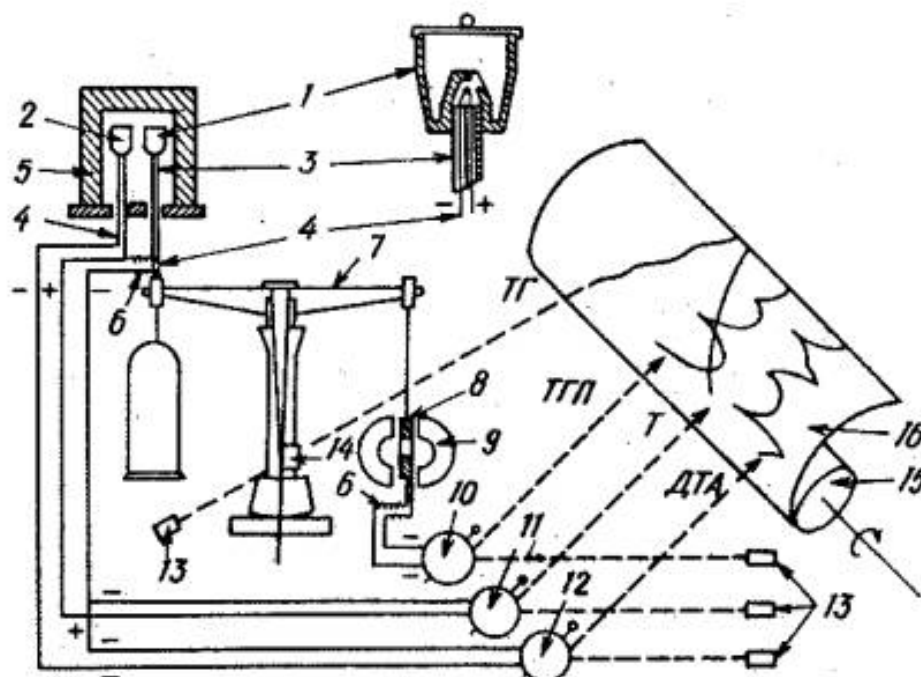
№ серии	Содержание компонентов (масс. %)		
	Окалина	Электродный бой	Связующий компонент (сверх 100 %)
1	90	10	–
2	80	20	–
3	90	10	5
4	80	20	5

Для исследований использовали дериватограф Q-1500D, технические характеристики которого представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Технические характеристики дериватографа Q-1500D

Максимальная температура нагрева образцов, °С	1500
Чувствительность весов, мг	20
Интервал измерения, г	0-10
Шкала чувствительности, мг:	
– минимальная	50
– максимальная	2000
Точность измерения, %	
– в диапазоне 0-20 мг	1,0
– в диапазоне 50-100 мг	0,5
– в диапазоне 20-2000 мг	0,2

Прибор имеет системы автоматизированного перемещения печи и продувки инертным газом. Принципиальная схема представлена на рисунке 10



1 – тигель для образца; 2 – тигель для инертного вещества; 3 – фарфоровая трубка; 4 – термопары; 5 – электрическая печь; 6 – нескручивающийся провод; 7 – весы; 8 – катушка; 9 – магнит; 10 – гальванометр для ТГП; 11 – гальванометр для измерения температуры; 12 – гальванометр для ДТА; 13 – лампы; 14 – оптическая щель; 15 – цилиндр для фоторегистрации; 16 – фотобумага.

Рисунок 10 – Дериватограф

Регистрируемым параметром прибора служит разность температур образца и эталона, измеряемая при их нагревании с постоянной скоростью, представленной в виде функции температуры образца, эталона или нагревателя. Изменения функции температуры образца вызываются физическими переходами или химическими реакциями, связанными с изменением энтальпии, к которым относятся: фазовые переходы, плавление, реакции дегидратации, окисления и восстановления и др. Эти превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла.

На дериватограммах изменения функций температуры представлены в виде следующих кривых: кривая температуры (T), с помощью которой определяют температуру наблюдаемого теплового эффекта или температуру, при которой происходит изменение массы образца; кривая изменения массы образца при нагреве (ТГ); дифференциальная кривая изменения массы (ДТГ), каждый пик которой соответствует максимальной скорости изменения массы, то есть истинной температуре химической реакции; кривая изменения тепловых эффектов реакций, протекающих в образце (ДТА).

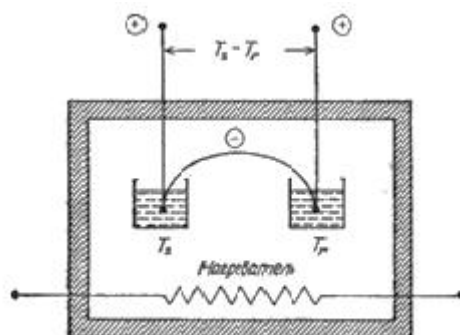


Рисунок 11 – Схема ДТА метода

Изменение тепловых эффектов реакций определяется следующим образом: если обозначить температуры образца и эталона соответственно T_s и T_r , то регистрируемым параметром в дифференциальном методе, схематически изображенном на рисунке 11, будет разность температур $T_s - T_r$. Метод ДТА использовался для определения теплоты реакции исследуемого процесса.

Расшифровку дериватограмм проводили следующим образом [73, 74]:

- идентифицировали полученные T , ТГ, ДТГ и ДТА кривые;
- на ДТА кривой обнаруживали пики и определяли тип эффекта (экзо- или эндотермический);
- определяли точки соответствующие «наблюдаемым температурам» реакций восстановления оксидов железа. «Наблюдаемая температура» – температура при которой начинается отклонение ДТА кривой, соответствующее началу протекания реакции;

- на кривой ДТГ обнаруживали пик и определяли температуру, соответствующую началу образования восстановленного железа, которому соответствовало удаление кислорода из оксидов – наибольший выход газообразных продуктов.

- по кривой ТГ определяли потерю массы образца Δm в результате процесса восстановления и рассчитывали степень восстановления образца – величина Δm равна массе кислорода, выделившегося из оксидов в результате реакций восстановления.

2.6 Методика определения физико-механических свойств ОУБ

Важными характеристиками брикетированного шихтового материала являются его физико-механические свойства: прочность при сбрасывании, прочность на сжатие, водопоглощение. Они определяют пригодность материала к использованию в различных металлургических агрегатах, а также возможность его транспортировки и хранения.

Ввиду отсутствия стандартных методик для данного шихтового материала при проведении исследований за основу были приняты методики, разработанные для угольных брикетов – методы определения их механической прочности и водопоглощения [75, 76, 77].

Для определения прочности ОУБ при сбрасывании подготовили 10 серий по 10 образцов в каждой серии: 5 серий после сушки 200 °С, выдержка 1,5 ч, 5 серий после обжига 800 °С, выдержка 2 ч. Компонентный состав испытуемых образцов приведен в таблице 18.

Таблица 18 – Компонентный состав образцов после сушки и после обжига для определения прочности при сбрасывании

№ серии	Окалина, %	Электродный бой, %	Связующий компонент, %	Давление прессования, МПа
1	97	–	3	12
2	95	2		
3	92	5		
4	90	7		
5	87	10		

Испытания на прочность при сбрасывании проводили следующим образом:

- каждую серию образцов взвешивали, после чего сбрасывали с высоты 1,5 м на чугунную плиту;
- целые брикеты и образующиеся крупные фракции подвергали повторному сбрасыванию. Сбрасывание испытуемого материала повторяли четыре раза, после чего просеивали на сите с размером ячейки 5 мм;
- остаток на сите взвешивали, после чего определяли величину прочности при сбрасывании (Π_M) по следующей формуле [75]:

$$\Pi_M = \frac{M - m}{M} \times 100\% \quad (20)$$

где, m – масса остатка на сите после просеивания, кг;

M – исходная масса испытуемых образцов ОУБ, кг.

Для определения прочности на сжатие были изготовлены 9 серий по 5 образцов. Каждая серия имела различное содержание восстановителя и полиоксидного связующего компонента. Составы исследуемых серий образцов представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Компонентный состав серий образцов для определения предела прочности на сжатие

№ серии	Окалина, %	Электродный бой, %	Связующий компонент, %	Давление прессования, МПа
1	97	—	3	12
2	95	2		
3	92	5		
4	90	7		
5	87	10		
6	80	15	5	
7	77	13	10	
8	73	12	15	
9	70	10	20	

Испытания проводили на универсальной испытательной машине FPZ-100 с предельной силой нагружения 100 кН.

Основным технологическим параметром, влияющим на пористость брикетированного шихтового материала является давление прессования, поэтому для определения водопоглощения были изготовлены 6 серий по 3 образца, все образцы имели одинаковый состав и давление прессования 8-18 МПа.

Образцы каждой серии подвергали металлизующему обжигу при температуре 800 °С, выдержка 2 ч. Компонентный состав серий образцов представлен в таблице 20.

Таблица 20 – Компонентный состав серий образцов для испытания на водопоглощение.

№ серии	Окалина, %	Электродный бой, %	Связующий компонент, %	Давление прессования, МПа
1	87	10	3	8
2				10
3				12
4				14
5				16
6				18

Перед погружением в воду образцы взвешивали, затем погружали на 24 ч, после чего проводили повторное взвешивание.

2.7 Методика проведения плавок с применением ОУБ в лабораторных печах

Опытные плавки с применением ОУБ проводили в печи Таммана и в индукционной печи ИСТ-0,06/0,12-И1.

Для проведения опытных плавок в печи Таммана использовали ОУБ, состав которых представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Компонентный состав ОУБ

№ плавки	Окалина, %	Электродный бой, %	Связующий компонент, %
1	67	30	3
2	77	20	
3	87	10	

Каждый из трех образцов брикетов нагревали до расплавления. Наличие жидкой металлической фазы определяли с помощью стального щупа. По

окончании плавки получали стальные слитки массой до 100 г, после чего проводили анализ химического состава слитков.

Для проведения опытных плавов в индукционной печи ИСТ-0,06/0,12-И1 готовили серию образцов ОУБ следующего состава:

- прокатная окалина – 87 %;
- электродный бой (графит) – 10 %;
- полиоксидный связующий компонент – 3 %;
- водный раствор жидкого стекла – 3 % (сверх массы).

Брикеты составляли 9 % шихты. Остальное – стальная обрезь. Общая масса шихты составила 53,8 кг. При плавке наводили шлак основностью 1,8, расплавленный металл отливали в земляные формы, затем определяли химический состав полученных слитков. Технические характеристики печи представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Технические характеристики индукционной печи ИСТ-0,06/0,12-И1

Мощность потребляемая (от сети), кВт	118
Частота тока, Гц:	
– питающей сети	50
– контурной цепи	2400
Емкость номинальная, т	0,06
Температура перегрева металла, °С	1600
Скорость плавки, т/час	0,13
Давление воды на входе, МПа (кгс/см ²)	0,4-0,6 (4-6)
Масса электропечи (комплекса), т	3,47

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1 Отходы эмаливого шликера, используемые в качестве полиоксидного связующего компонента, применяются впервые в составе брикетированного шихтового материала. Исследованы физико-механические свойства ОУБ, определены оптимальные содержания полиоксидного связующего компонента ОУБ (3-7 %), определяющие минимальные снижения механической прочности.

Для исключения влияния побочных продуктов, содержащихся в отходах, на протекание процессов в ОУБ при нагреве, в качестве железосодержащего компонента и восстановителя были выбраны прокатная окалина и электродный бой, которые содержат минимальное количество вредных и нежелательных примесей.

2 Для исследований структуры ОУБ после обжига при различной температуре, а также для определения количества восстановленного железа в образцах, по оригинальной методике подготовлено 15 окалиноуглеродных брикетов с содержанием углерода 2-10 % после обжига 1200 °С. Для изучения изменения степени металлизации в объеме брикета содержание восстановленного железа определяли на поверхности и внутренних частях образцов.

3 Исследования теплопроводности проводили на 14 образцах ОУБ после обжига и после сушки. Определяли коэффициент теплопроводности по полученному температурному полю в условиях нестационарного нагрева, а также с помощью прибора КИТ-02Ц импульсным нестационарным методом.

4 Влияние полиоксидного связующего компонента на процесс восстановления оксидов железа определяли с помощью дериватографических исследований образцов брикетированных смесей с содержанием углеродсодержащего материала 10 % и 20 %.

5 Испытание механических свойств ОУБ – прочность при сбрасывании, прочность на сжатие и водопоглощение проводили на основании ГОСТов (п. 2.6 настоящего исследования), применяемых для угольных брикетов, агломерата и окатышей.

Всего для проведения испытаний было изготовлено 163 образца общей массой 16,3 кг.

6 Для подтверждения эффективности полиоксидного связующего компонента по сравнению с портландцементом, а также для проверки возможности использования ОУБ в различных условиях восстановления были проведены испытания на восстановимость образцов, изготовленных с применением портландцемента и полиоксидного связующего компонента. Степень восстановления определяли в токе водорода при 1000 °С.

7 Влияние ОУБ на качество выплавляемого металла определяли по результатам плавов в индукционной печи вместимостью 60 кг. Количество ОУБ в металлошихте составляло 9 %.

Науглероживание определяли по содержанию углерода в металле, полученном при расплавлении ОУБ в печи Таммана. Содержание электродного боя в ОУБ составляло 10-30 %.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Исследование агрегатного состояния полиоксидного связующего компонента при нагреве

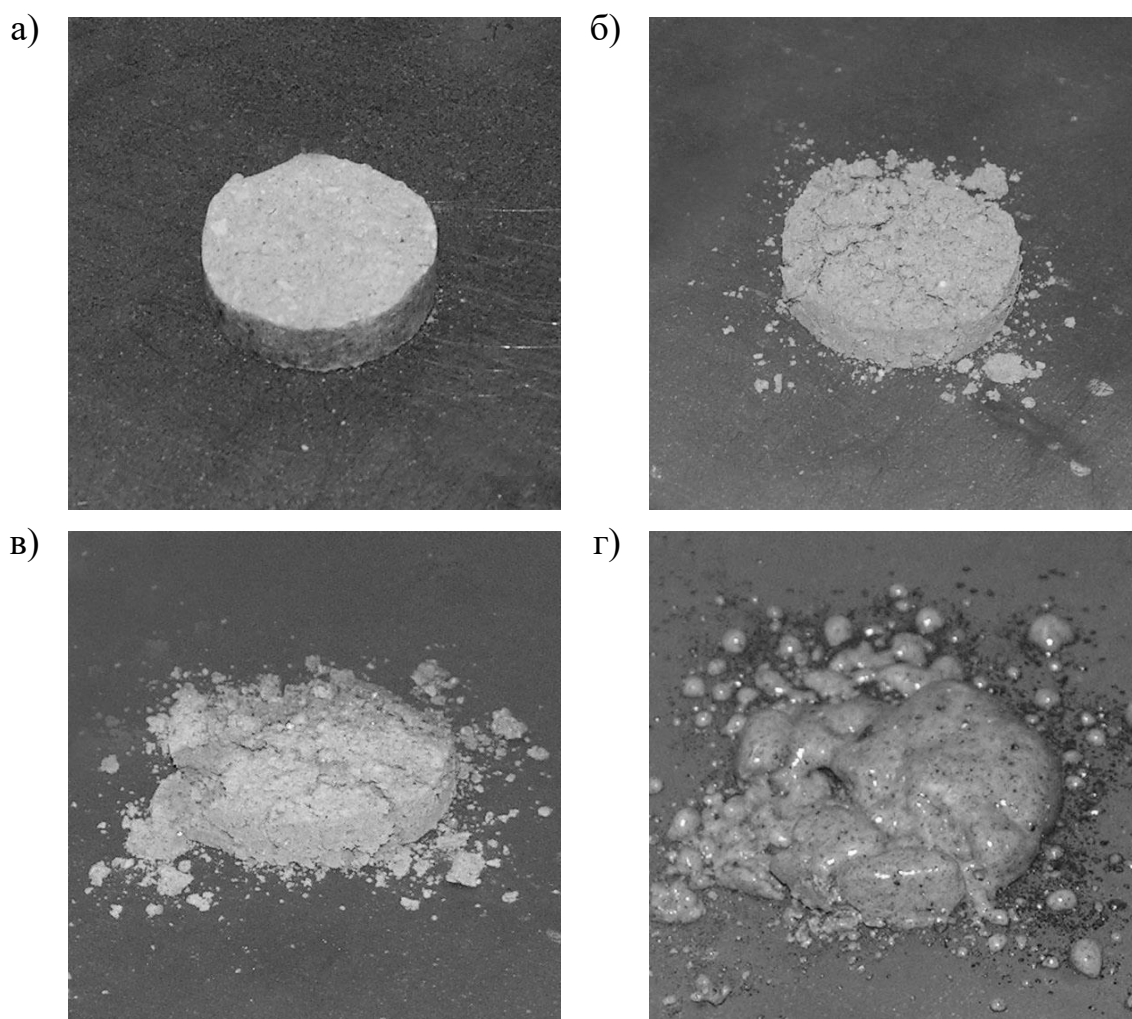
Одна из основных причин применения полиоксидного связующего компонента – придание горячей прочности брикетированному шихтовому материалу при плавке – на этапе нагрева металлошихты вплоть до образования жидкого металла.

Целью исследования агрегатного состояния полиоксидного связующего компонента при нагреве являлось определение температурного интервала – от начала до полного его расплавления и растекания его по металлической подложке. Для этого исследовали 3 образца, состоящие из полиоксидного связующего компонента и жидкого стекла, изготовленные в соотношении 1/10 согласно методике п. 2.1.

Нагрев образцов полиоксидного связующего компонента проводили в лабораторной электропечи SNOL 7,2/1300 до температуры 900 °С. Изменения агрегатного состояния, происходящие при нагреве оценивали визуально, температуру образцов определяли с помощью высокотемпературного пирометра Testo 835-T2. На рисунке 12 показан образец полиоксидного связующего компонента в процессе расплавления.

На начальном этапе нагрева до 350-400 °С наблюдалось частичное растрескивание образцов. Это связано с тем, что фракции отходов эмалевого шликера – полиоксидного связующего компонента имеют высокую дисперсию (0,01-0,1 мм), поэтому при смешивании с жидким стеклом образцы обладали высокой плотностью. При скорости нагрева 7 °С/мин происходило их вспучивание вследствие удаления гидратной влаги силикатов жидкого стекла. При дальнейшем увеличении температуры до 600 °С происходило оплавление поверхности –

вначале на границах образовавшихся трещин, затем на всей поверхности образцов. При температуре 840 °С происходило полное расплавление образцов и растекание их по стальной подложке. Расплавленный связующий компонент обладал значительной вязкостью. Это позволяет предположить, что в составе брикетированного шихтового материала он будет препятствовать разрушению брикета и приводить к постепенному размягчению брикета.



а – до нагрева; б – 400 °С; в – 600 °С; г – 840 °С.

Рисунок 12 – Внешний вид образцов связующего компонента после нагрева в исследуемом интервале температур

На основании проведенных исследований установили, что температурный интервал, в котором происходит размягчение и расплавление связующего компонента составляет 600-840 °С. Полиоксидный связующий компонент в

составе брикета при расплавлении будет приводить к заполнению пор, уменьшению их количества и прекращению газообмена брикета с атмосферой печи – будет происходить его изоляция от внешней среды [80].

Для изучения влияния полиоксидного связующего компонента на структуру ОУБ изготовили шлифы брикетов после металлизирующего обжига 800 °С. Количество полиоксидного связующего компонента в проплавляемых окалиноуглеродных брикетах составляет 3 % и трудноразлично в структуре шлифа, поэтому с целью детального изучения его количество увеличили до 15 %. Макроструктура представлена на рисунке 13.

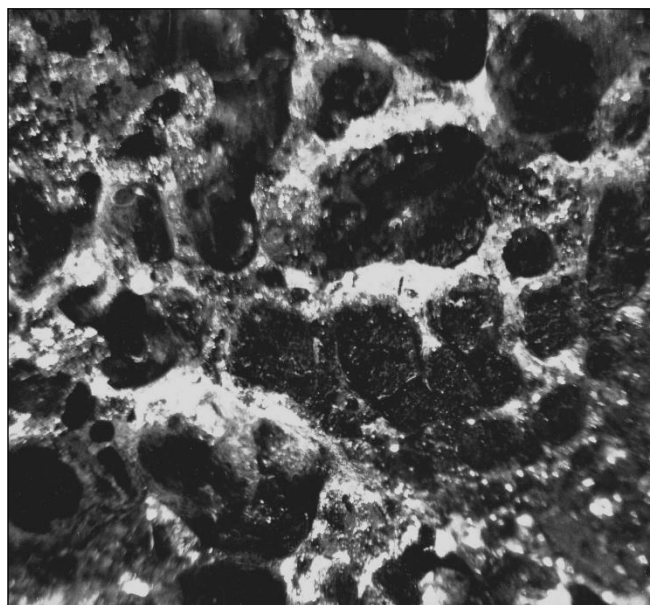


Рисунок 13 – Макроструктура ОУБ после металлизирующего обжига 800 °С (×10)

Исследование макроструктуры шлифов показало, что после нагрева свыше 800 °С расплавленный полиоксидный связующий компонент формирует стекловидный каркас, обеспечивающий образование замкнутых микрообъемов, площадь которых достигает 4-25 мм² на плоскости шлифов. Микрообъемы включают частицы окалины и графита.

3.2 Исследование структуры и состава ОУБ после обжига

Для обеспечения оптимальной температуры обжига ОУБ необходимо определить температурный интервал процесса в котором происходит одновременное протекание ключевых реакций восстановления железа и газификации углерода. С помощью расчета стандартного изменения энергии Гиббса, проведенного энтропийным методом, определяли температурный интервал протекания каждой реакции. Полученные температурные зависимости представлены в приложении А.

В результате расчета получили температурные интервалы, обеспечивающие максимальный выход продуктов. Результаты представлены в таблице 23.

Таблица 23– Определение температур начала протекания реакций

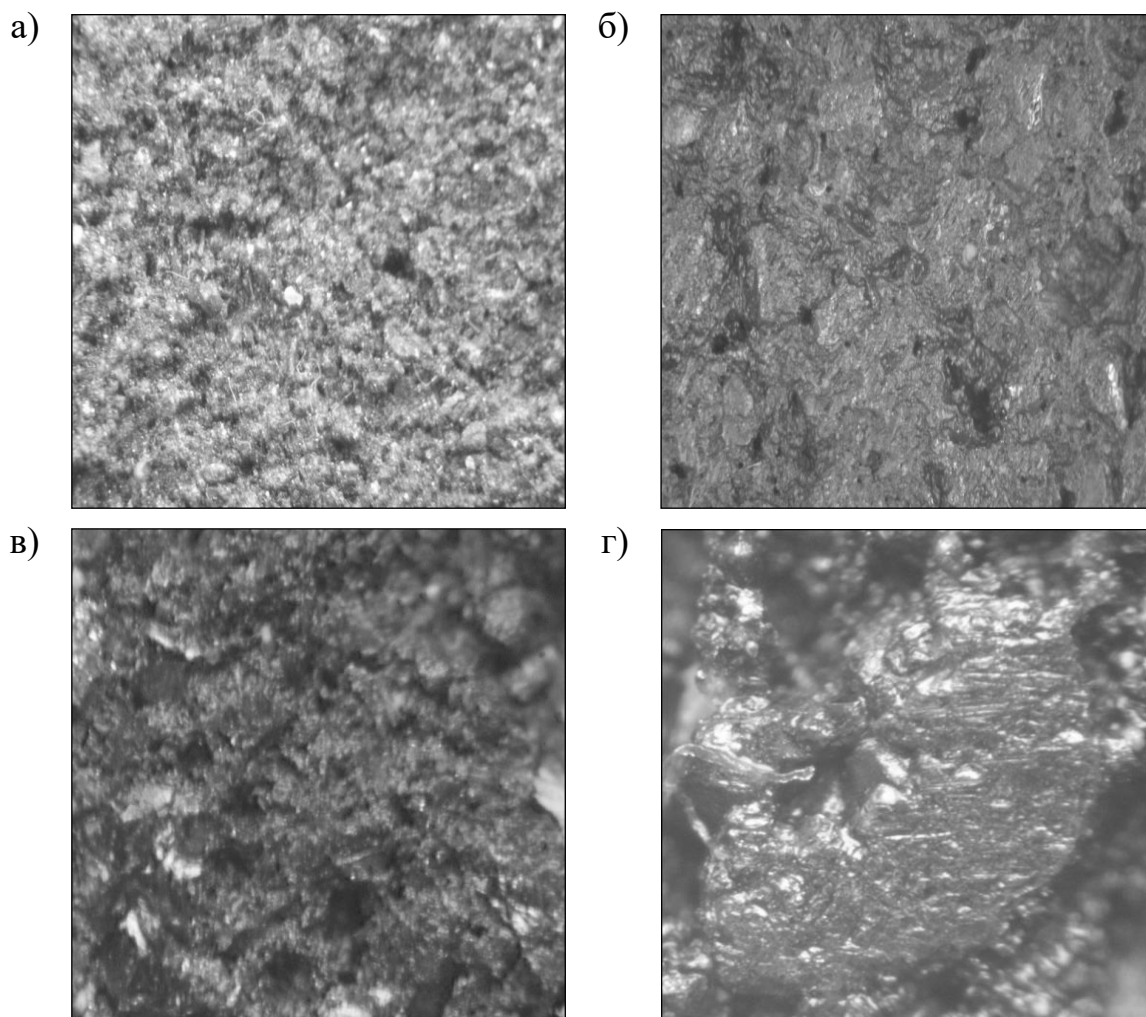
Химическая реакция	Температура начала протекания реакций, °С
$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 + 37,25 \text{ МДж}$	≥ 200
$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2 - 20,96 \text{ МДж}$	≥ 500
$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 + 13,65 \text{ МДж}$	≥ 200
$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2 + \Delta H$	≥ 200
$C + CO_2 \rightarrow 2CO - 166,32 \text{ МДж}$	≥ 700

Проверку термодинамических расчетов проводили с помощью программного обеспечения HSC Chemistry Outotec [81]. Данное программное обеспечение позволяет проводить автоматизированный расчет равновесия для различных типов химических реакций и пр. Интерфейс и последовательность расчета HSC Chemistry представлены в приложении Б.

По результатам термодинамического расчета оптимальной температурой металлизирующего обжига, при которой в ОУБ происходит одновременное протекание реакций восстановления железа и газификации углерода, является температура металлзации ≥ 700 °С. Для более полного протекания процесса

восстановления и получения металлической структуры восстановленного железа образцы нагревали до 1200 °С.

На рисунке 14 представлены макроструктуры ОУБ после сушки и металлизирующего обжига при различной температуре.



а – сушка 200 °С, $\times 16$; б – обжиг 600 °С, $\times 16$; в – обжиг 800 °С, $\times 16$;

г – обжиг 1200 °С $\times 24$

Рисунок 14 – Макроструктуры ОУБ после сушки и обжига (выдержка 2 ч)

Анализ полученных макроструктур показал, что с ростом температуры свыше 600 °С происходит уменьшение количества пор внутри брикета вследствие расплавления полиоксидного связующего компонента. При температуре 800 °С в структуре наблюдается появление участков восстановленного железа, которые

увеличиваются с ростом температуры. При 1200 °С в структуре преобладают участки восстановленного железа.

С помощью анализатора PMI-MASTER PRO на центральных и периферийных частях 3-х серий образцов после металлизирующего обжига 1200 °С определяли содержание восстановленного железа. Микроструктура одного из образцов серии №3 представлена на рисунке 15.

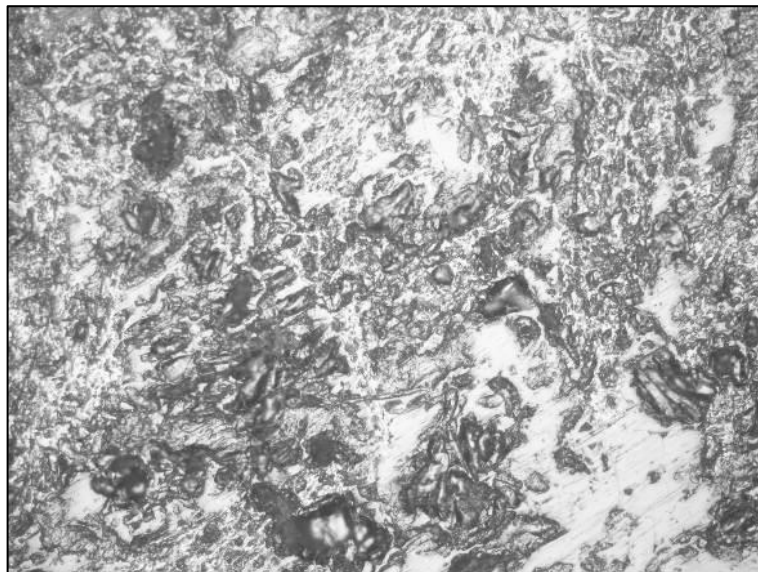


Рисунок 15 – Микроструктура ОУБ. Обжиг 1200 °С, выдержка 2 ч, $\times 200$

Результаты химического анализа окалиноуглеродных брикетов подвергнутых металлизирующему обжигу при 1200 °С представлены в таблице 24.

Проведенный химический анализ показал, что с увеличением доли углерода в брикете, степень металлизации увеличивается. В условиях нагрева образцов ОУБ в лабораторной печи восстановление железа более интенсивно происходит в периферийной части. Это может быть вызвано наличием открытых пор на поверхности, более интенсивного косвенного процесса восстановления за счет взаимодействия углерода с кислородом воздуха, появления CO_2 и газификации углерода с образованием CO .

Таблица 24 – Содержание восстановленного железа в зависимости от
исходного состава ОУБ после обжига 1200 °С

№ серии	Окалина, %	Электродный бой, %	Связующий компонент, %	Место отбора пробы	Содержание, % масс.	
					Fe	C
1	95	2	3	периферия	39,36	1,70
				центр	25,29	1,90
2	92	5		периферия	60,60	1,30
				центр	38,80	1,60
3	87	10		периферия	79,40	1,36
				центр	44,30	1,80

С помощью электронно-ионного микроскопа Versa 3D Dual Beam были проведены исследования микроструктур ОУБ после обжига при различной температуре. Исследования проводили на различных участках микроструктур образцов, представленных на рисунке 16.

Анализ микроструктур ОУБ позволил получить количественную оценку соотношения Fe/O. Полученные результаты представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Соотношение Fe/O в ОУБ поле обжига

№ пробы	Температура обжига, °С	% масс.		Атомная концентрация, %	
		Fe	O	Fe	O
1	600	71,16	28,85	41,41	58,59
		80,04	19,96	53,46	46,54
2	600	72,08	27,56	41,67	57,40
		78,17	22,39	51,84	48,51
3	800	71,03	28,97	41,26	58,74
		72,92	27,16	43,50	56,48
4	800	91,60	7,99	76,67	23,33
		71,16	28,85	41,41	58,59
5	1000	80,04	19,96	53,46	46,54
		71,03	28,97	41,26	58,74
6	1000	72,92	27,16	43,50	56,48
		91,60	7,99	76,67	23,33

Представленное в таблице 25 различное содержание элементов в одном образце обращает на себя внимание. Это обусловлено высокой разрешающей способностью прибора (0,8-5,0 нм), позволяющей определять их содержание при большом увеличении, в разных частях микроструктуры.

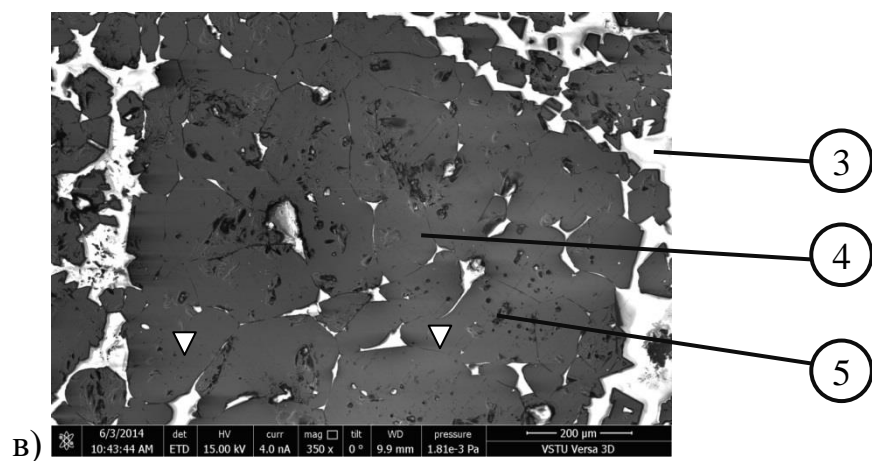
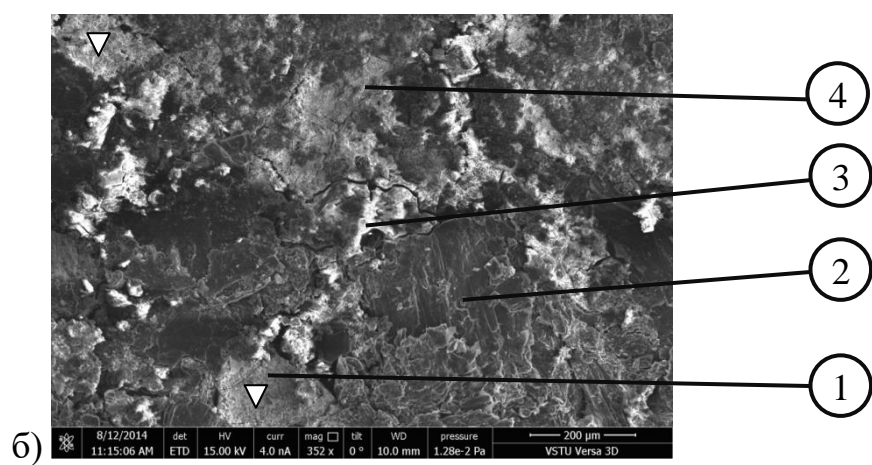
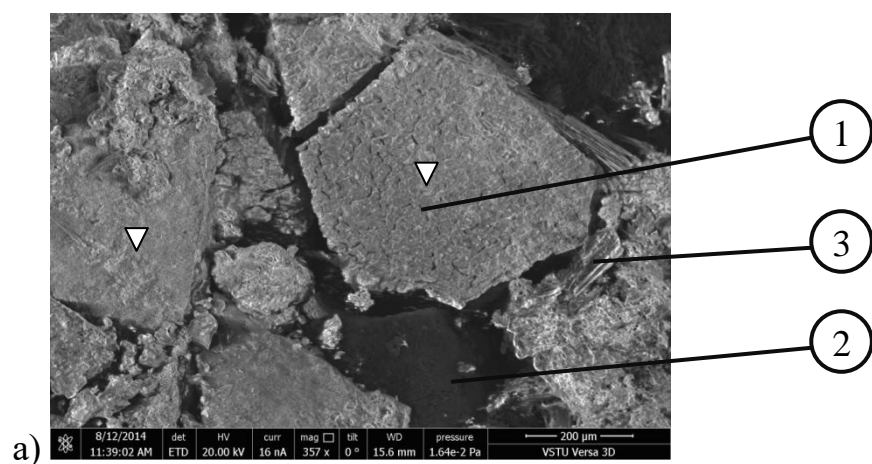
Электронно-ионный микроскоп Versa 3D Dual Beam позволяет проводить сканирующую микроскопию исследуемого объекта. Для получения качественной оценки наличия оксидов железа в ОУБ после обжига определяли атомную концентрацию кислорода в структурных составляющих. Места обора проб отмечены на рисунке Рисунок 16 знаком «▼». Описание способа определения атомной концентрации с помощью микроскопа Versa 3D Dual Beam представлены в приложении .

На основании полученных данных и стехиометрического соотношения Fe/O определяли наличие оксида железа (II), оксида железа (III) и восстановленного железа. Результаты представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Наличие оксидов/восстановленного железа в микроструктуре ОУБ после обжига

№ пробы	1	2	3	4	5	6
Температура обжига, °С	600	600	800	800	1000	1000
Оксид/восстановленное железо	Fe ₃ O ₄ FeO	Fe ₃ O ₄ FeO	FeO	FeO Fe	FeO	FeO Fe

Результаты анализа микроструктур и сканирующей микроскопии показали, что с увеличением температуры обжига ОУБ количество оксидов железа (II) и (III) уменьшается и появляется восстановленное железо.



1 – окалина, 2 – углерод,
 3 – связующий компонент, 4 – восстановленный металл, 5 – поры
 Рисунок 16 – Микроструктура образцов ОУБ после обжига:
 а – 600 °С; б – 800 °С; в – 1000 °С (×350)

Проведенные исследования агрегатного состояния полиоксидного связующего компонента при нагреве, а также макро- и микроструктур брикетов позволяют сформулировать последовательность процессов восстановления в ОУБ при нагреве:

- На начальном этапе нагрева до 800 °С восстановительные процессы в ОУБ реализуются посредством косвенного восстановления: взаимодействие кислорода воздуха с углеродом приводит к образованию CO_2 в порах брикета. CO_2 также взаимодействует с углеродом образуя СО, который восстанавливает оксиды железа на данном этапе.
- При температуре 800 °С происходит расплавление полиоксидного связующего компонента, которое снижает газопроницаемость брикета, увеличивает его плотность и образует ячеистую структуру, объединяющую окалину и восстановитель. Начинается процесс твердофазного восстановления.
- Свыше 1000 °С связующий компонент размягчается – газообразные продукты реакции прорывают поры брикета, что возобновляет процесс газификации углерода, приводя к образованию СО и интенсификации косвенного процесса восстановления.

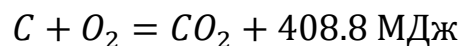
3.3 Определение коэффициента теплопроводности ОУБ

Для определения коэффициента теплопроводности брикета проведены исследования двух серий образцов – после сушки 200 °С, выдержка 1,5 часа и после обжига 800 °С, выдержка 2 часа. Нагрев обеих серий брикетов проводили в одинаковых условиях согласно методике, приведенной в пункте 2.3. В результате были получены зависимости распределения температуры в брикете от времени при нагреве, представленные на рисунках 17 и 18.

Анализ полученных зависимостей показал, что при нагреве серии брикетов после сушки восстановитель, входящий в их состав начинает реагировать с

кислородом воздуха в порах брикета, что приводит к дополнительному теплообразованию и увеличению скорости нагрева ОУБ

Окисление углерода кислородом воздуха, находящегося в порах брикета, протекает по реакции



Ранее проведенные опыты по окислению пучка электродных стержней подтверждают, что данный процесс начинается от 300 °С [82]. Данное явление можно наблюдать на графиках: температурные зависимости брикета после сушки, представленные на рисунке 17, имеют больший угол, чем температурные зависимости брикета после обжига, представленные на рисунке 18. При температуре печи около 700 °С температура ОУБ после сушки начинает превышать температуру печи.

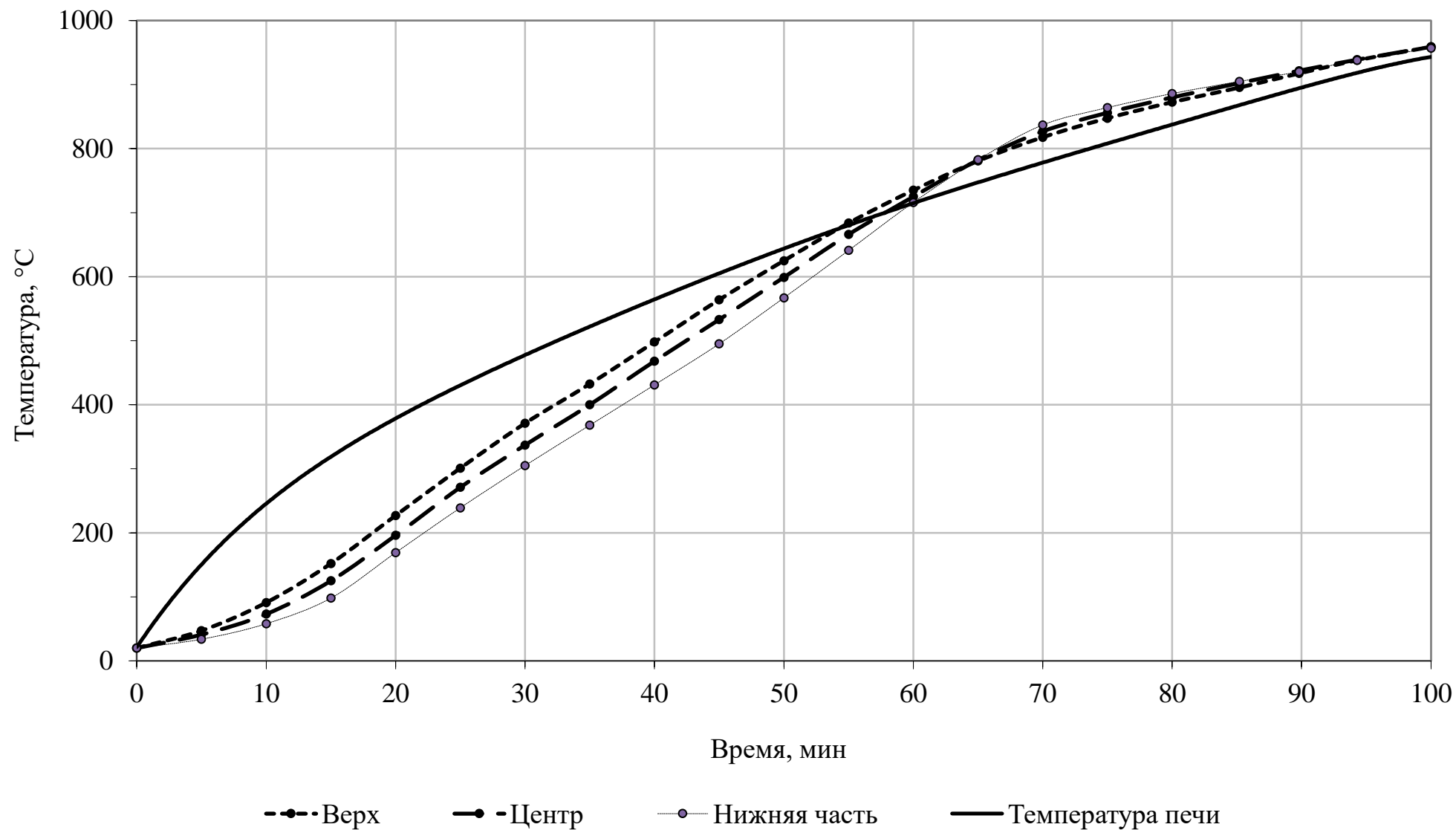


Рисунок 17 – Зависимость температуры от времени нагрева образца ОУБ после сушки 200 °С, выдержка 1,5 ч

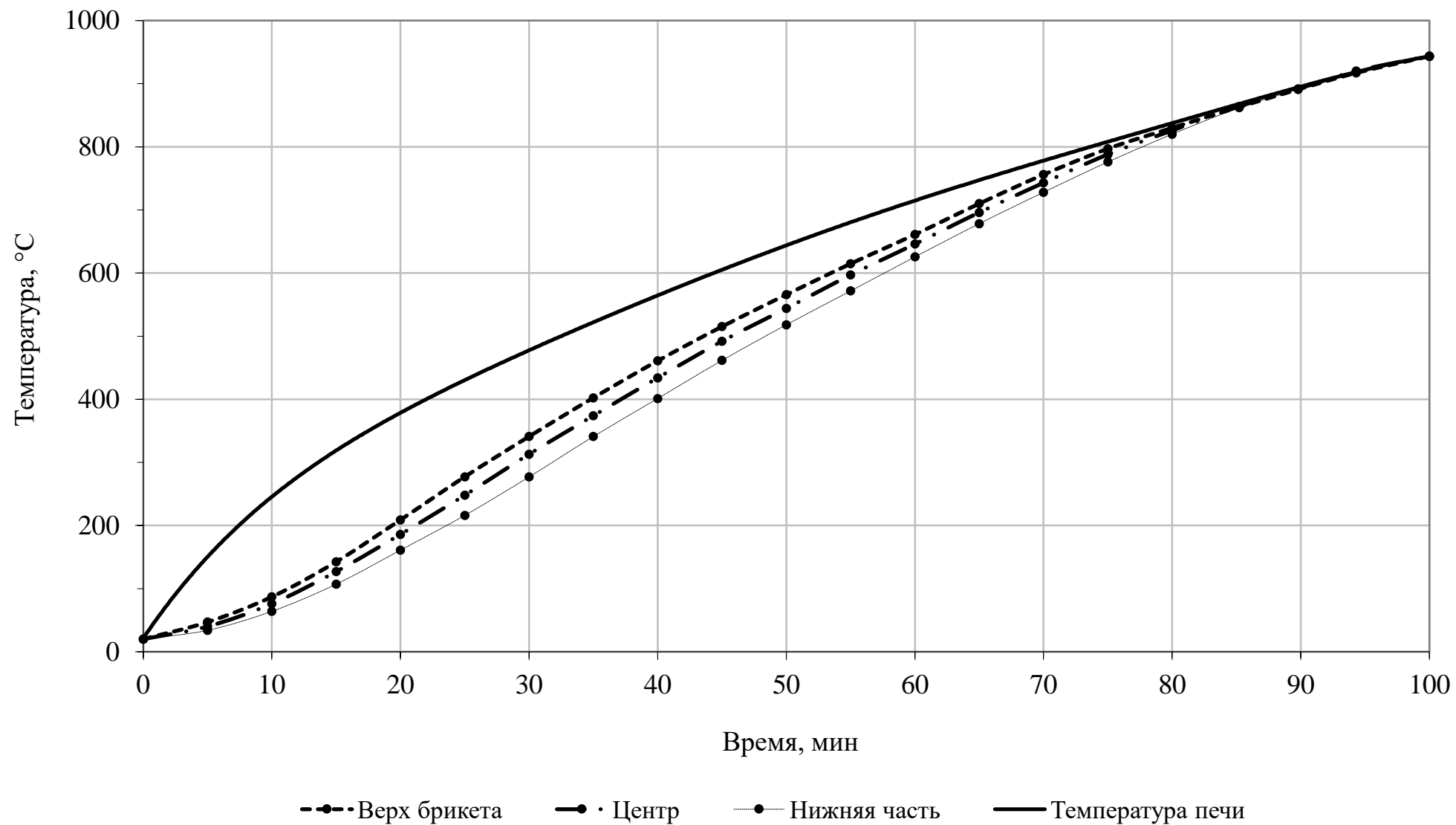


Рисунок 18 – Зависимость температуры от времени нагрева образца ОУБ после обжига 800 °C

Свыше 840 °С температура брикета начинает снижаться. Это объясняется тем, что при данной температуре происходит расплавление связующего компонента и уплотнение брикета, что приводит к более тесному контакту между оксидами железа и восстановителем, при котором возможно протекание процесса твердофазного восстановления. При данной температуре наиболее вероятно протекание в брикете прямого восстановления оксидов железа углеродом, которому характерно поглощение теплоты. Температура брикета при этом снижается, что демонстрирует график на рисунке 17.

При нагреве ОУБ после обжига эффекта, подобного предыдущему – превышения температуры образца над температурой печи обнаружено не было, что свидетельствует о протекании вышеперечисленных процессов во время предварительно проведенного нагрева образца до температуры 800 °С.

Расчет коэффициента теплопроводности брикетов первой и второй серии проводили в соответствии с условиями теплопроводности плоской стенки при нестационарном режиме нагрева.

Результаты определения коэффициента теплопроводности образцов ОУБ представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Средние значения коэффициента теплопроводности образцов после сушки и после обжига, Вт/(м×°С)

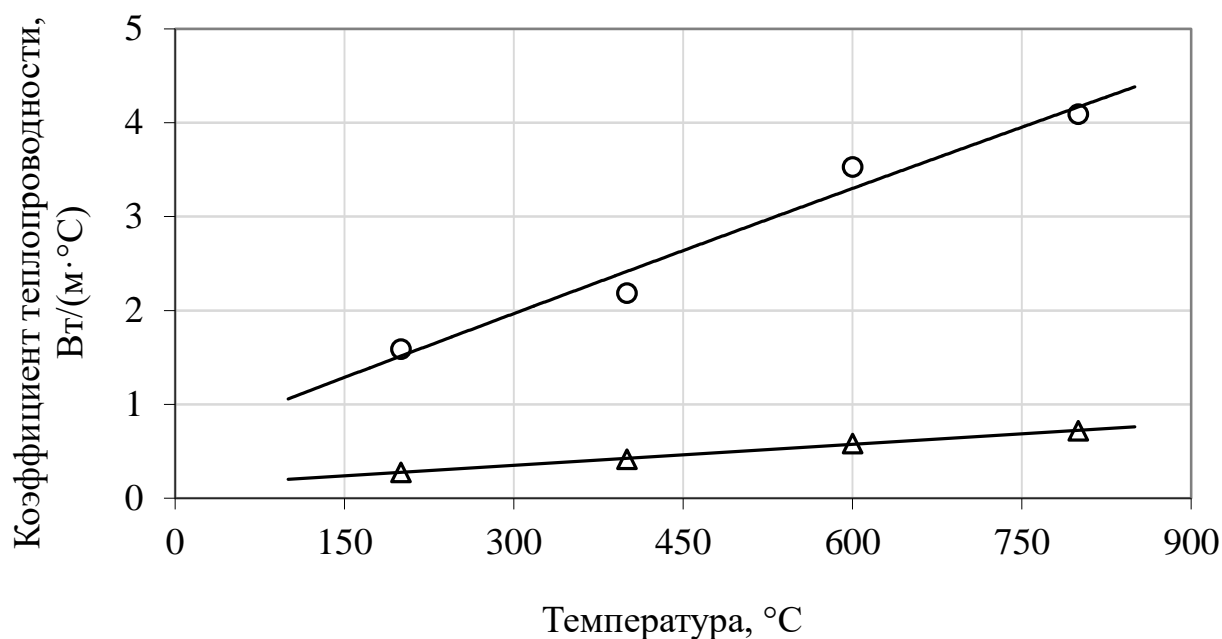
Вид обработки	Температура, °С			
	200	400	600	800
Сушка 200 °С, выдержка 1,5 ч	0,278	0,416	0,583	0,719
Обжиг 800 °С, выдержка 2 ч	1,591	2,187	3,528	4,091

С увеличением температуры нагрева коэффициент теплопроводности ОУБ возрастает, при этом у образцов после металлизирующего обжига коэффициент теплопроводности больше, что свидетельствует о наличии в них восстановленного железа.

Различия между значениями коэффициента теплопроводности ОУБ после сушки и после обжига, могут быть связаны со следующими факторами:

- Наличие пор в образцах до начала расплавления полиоксидного связующего компонента создает дополнительное термическое сопротивление, что является причиной низкой теплопроводности ОУБ после сушки 200 °С.
- Появление в структуре восстановленного железа после нагрева до 800 °С приводит к увеличению коэффициента теплопроводности ОУБ после обжига.

На рисунке 19 представлена зависимость коэффициента теплопроводности ОУБ от температуры обжига.



Δ Сушка 200 °С, выдержка 1,5 ч

○ Обжиг 800 °С, выдержка 2 ч

Рисунок 19 – Зависимость коэффициента теплопроводности ОУБ от температуры обжига

Эксперименты по определению коэффициента теплопроводности с помощью прибора КИТ-02Ц показали, что измерение коэффициента теплопроводности образцов ОУБ после сушки не представляется возможным, поскольку прибор дает непредставительные результаты вследствие низких значений теплопроводности.

Наличие в составе ОУБ восстановленного железа позволило получить представительные значения коэффициентов теплопроводности образцов после обжига. Измерение проводили на 4-х сериях по 3 образца ОУБ с содержанием электродного боя 2-15 % после металлизирующего обжига 800 °С, выдержка 2 ч. Результаты определения коэффициента теплопроводности с помощью измерителя КИТ-02Ц представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Средние значения коэффициентов теплопроводности образцов ОУБ после обжига, Вт/(м×°С)

Электродный бой, % масс.			
2,0	5,0	10,0	15,0
1,440	1,530	1,620	2,250

Анализ полученных результатов показал, что проведение металлизирующего обжига 800 °С, выдержка 2 ч приводит к увеличению коэффициента теплопроводности в 5,6-5,7 раз (по сравнению со значениями ОУБ после сушки 200 °С).

Увеличение коэффициента теплопроводности связано с образованием восстановленного железа в брикете, что подтверждают результаты макро- и микроструктуры, представленные в п. 3.2 – образование восстановленного железа происходит при температуре свыше 800 °С.

3.4 Определение восстановимости ОУБ

Для оценки возможности использования ОУБ в качестве шихтового материала для доменного производства определяли восстановимость ОУБ в среде водорода при температуре 1000 °С по методу А. Н. Похвиснева.

Для сравнения определяли восстановимость брикетов с полиоксидным связующим компонентом и портландцементом следующего состава:

- прокатная окалина – 83 %;
- электродный бой (графит) – 10 %;
- полиоксидный связующий компонент/портландцемент – 7 %.

Согласно указанной в п. 2.1 методике изготовления ОУБ с полиоксидным связующим компонентом, в брикетируемую смесь добавляли жидкое стекло в количестве 3 % сверх массы смеси.

В качестве железосодержащего компонента использовали окалину АО «ВМК «Красный Октябрь» состав которой представлен в таблице 29.

Таблица 29 – Состав окалины АО «ВМК «Красный Октябрь» (% масс.)

Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	S	P
72,49	56,32	41,0	0,008	0,009

На основании исходных данных состава окалины рассчитывали содержание двухвалентного и трехвалентного железа, содержание кислорода в образцах. Результаты расчета представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Содержание химических элементов в образцах

Наименование		Тип связующего компонента	
		Портландцемент	Полиоксидный связующий компонент
Всего железа в образце, г	$Fe_{общ}$	23,117	18,826
Оксид железа (II), г	FeO'	17,960	14,626
Двухвалентное железо, г	Fe^{2+}	13,969	11,376
Кислород, связанный с двухвалентным железом, г	$O_{Fe^{2+}}$	3,991	3,250
Трехвалентное железо, г	Fe^{3+}	9,148	7,450
Кислород, связанный с трехвалентным железом, г	$O_{Fe^{3+}}$	3,920	3,193
Всего кислорода в образце, г	$O_{общ}$	7,912	6,443

После получения экспериментальных данных потери массы образцов брикетов, а также рассчитанного содержания кислорода строили кривые восстановимости, представленные на рисунке 20

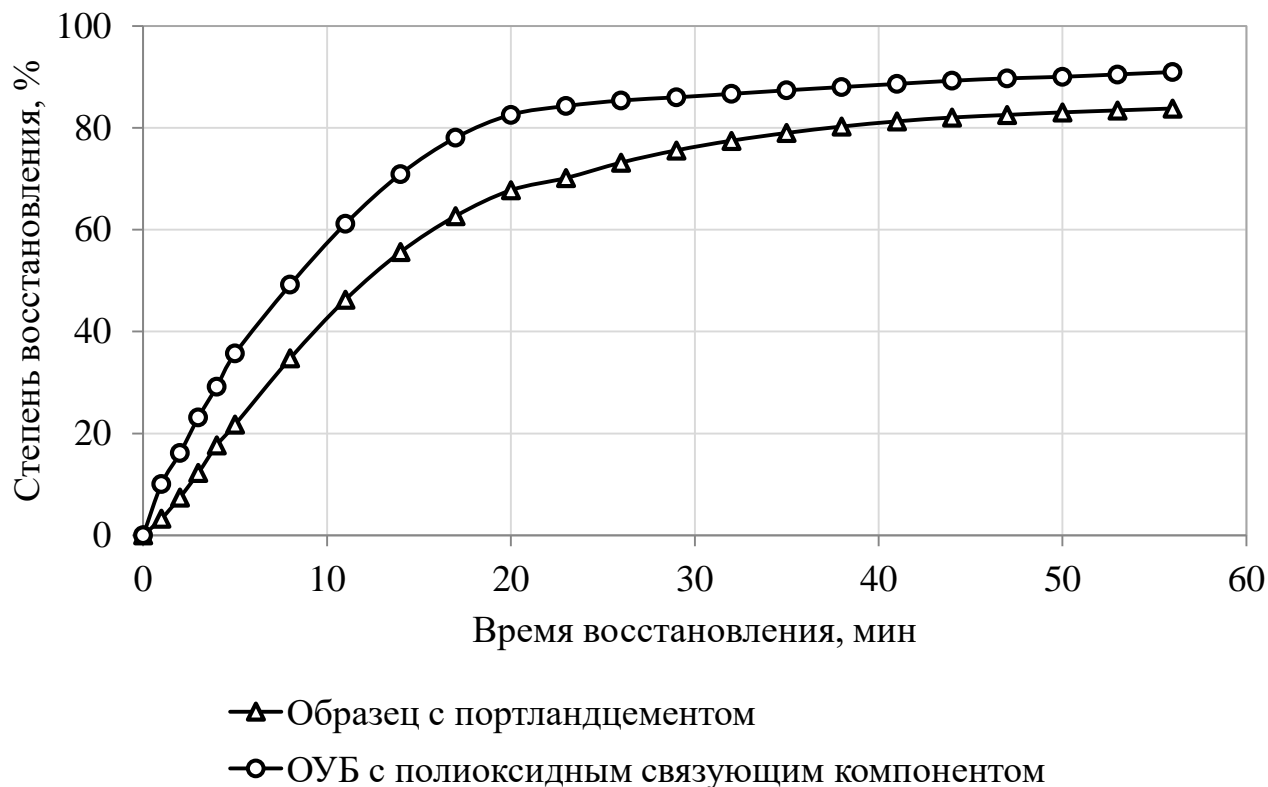


Рисунок 20 – Графики зависимости степени восстановления от температуры

Анализ полученных данных показал, что брикеты с полиоксидным связующим компонентом имеют степень восстановления 90,95 %, что превышает степень восстановления брикетов изготовленных с применением портландцемента, составляющую 83,8 %.

Высокая степень восстановления брикетов, содержащих отходы эмалевого шликера, обусловлена положительным влиянием данного связующего компонента в интервале температур 800-1000 °С: его расплавление приводит к уплотнению брикета и образованию ячеистой структуры, объединяющей оксиды железа и восстановитель, в то время как нагрев портландцемента сопровождается потерей гидратной влаги и разрушением цементного камня, что приводит к разупрочнению брикетов, появлению трещин и снижению интенсивности прямого восстановления.

3.5 Проведение дериватографического анализа

Для определения степени влияния полиоксидного связующего компонента на восстановление оксидов железа брикетируемые смеси (состав смесей представлен в п. 2.5) исследовали на дериватографе Q-1500D. Нагрев проводили в платиновых тиглях при 1000 °С в инертном газе, скорость нагрева 10 °С/мин. В качестве образцов использовали навески массой до 400 мг, фракцией 0,01-0,1 мм.

При совместном нагреве окалины и электродного боя до 1000 °С восстановительные процессы будут протекать преимущественно через газовую фазу – углерод электродного боя, при взаимодействии с кислородом воздуха, окисляется образуя СО, который, в свою очередь, будет восстанавливать оксиды железа. Суммарный тепловой эффект косвенного процесса восстановления положительный и составляет ~230 кДж/кг [83]. Добавленные в данную систему, в качестве связующего вещества, отходы эмалевого шликера, будут расплавляться в процессе нагрева и приводить к более интенсивному процессу восстановления за счет образующейся ячеистой структуры, объединяющей окалину и восстановитель.

В результате исследований для каждого образца брикетируемых смесей были получены ТГ, ДТГ и ДТА кривые, представленные на рисунках 21- 24 в виде дериватограмм.

Особенностью расшифровки полученных дериватограмм является то, что при нагреве реакции газификации углерода и восстановления железа протекают одна за другой, перекрывая друг друга.

Анализ дериватограмм позволил определить «наблюдаемые температуры» реакций восстановления («наблюдаемая температура» – температура, при которой начинается отклонение ДТА кривой, соответствующее началу протекания реакции); температурный интервал, в котором происходит наибольшая потеря массы и ее величину; позволил провести сравнительную оценку степени восстановления оксидов железа при наличии полиоксидного связующего компонента в составе брикетируемых смесей и без него.

Соответствие реакций восстановления «наблюдаемым температурам» представлено в таблице 31

Таблица 31 – Соответствие реакций восстановления «наблюдаемым температурам»

«Наблюдаемая температура», °C	Химическая реакция	Тепловой эффект, МДж
T ₁	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	+37,25
T ₂	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$	+17,17
T ₃	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	+13,65
T ₄	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	-20,96

Вследствие невысокой реакционной способности электродного боя по сравнению с другими углеродсодержащими материалами при выходе летучих $V^r \leq 1,0 \%$ (см. таблицу 12) потеря массы при газификации электродного боя не может быть зафиксирована на кривой ТГ при данной скорости нагрева, но обнаруживается на кривой ДТГ в виде непрерывных пиков, свидетельствующих о потере массы до и после образования восстановленного железа, которому соответствует наибольшая потеря массы.

- Дериватограмма №1. Исследуемая брикетируемая смесь содержала 90 % окалины и 10 % электродного боя. Связующий компонент отсутствовал. Масса навески составляла 300 мг.

На исследуемом температурном интервале наблюдается рост ДТА кривой, что говорит о преобладании экзотермических процессов при нагреве. «Наблюдаемые температуры» реакций восстановления оксидов железа представлены в таблице 32.

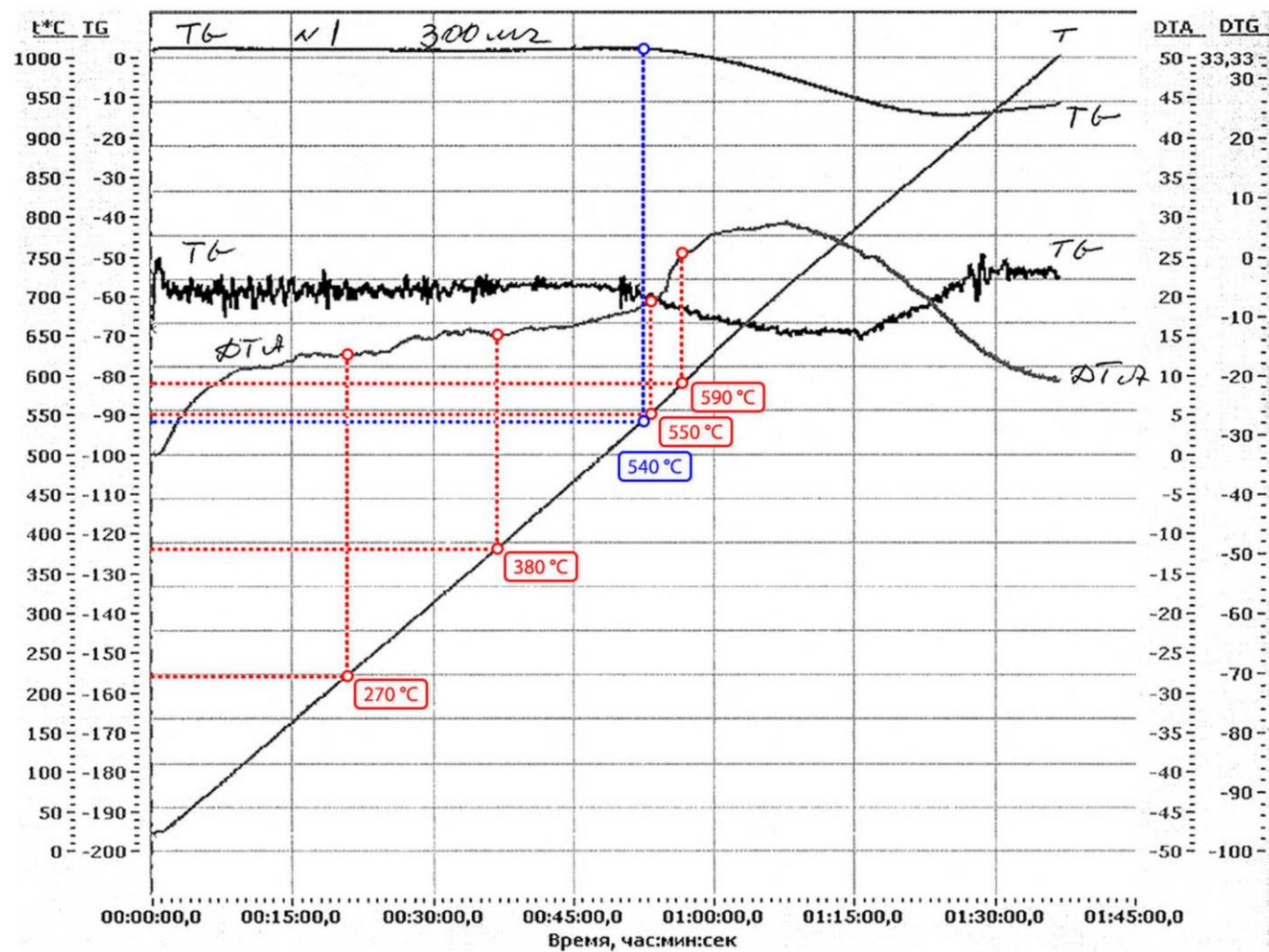


Рисунок 21 – Дериватограмма №1

Таблица 32 – «Наблюдаемые температуры» дериватограммы №1, °С

T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
270	380	550	590

«Наблюдаемые температуры» 270 °С, 380 °С, 520 °С соответствуют началу возрастающих пиков ДТА кривой и характеризуют экзотермические реакции восстановления, «наблюдаемая температура» 590 °С соответствует началу убывающего пика и характеризует протекание реакции восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, обладающей эндотермическим эффектом.

Температура начала потери массы (начало образования восстановленного железа) составляет 540 °С, величина потери массы $\Delta m = 30$ г, степень восстановления 40,3 %.

- Дериватограмма №2. Исследуемая брикетируемая смесь содержала 80 % окалины и 20 % электродного боя. Связующий компонент отсутствовал. Масса навески составляла 194 мг.

На исследуемом температурном интервале также наблюдается рост ДТА кривой и преобладают экзотермические процессы. «Наблюдаемые температуры» реакций восстановления оксидов железа представлены в таблице Таблица 33

Таблица 33 – «Наблюдаемые температуры» дериватограммы №2, °С

T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
220	350	440	570

«Наблюдаемые температуры» 220 °С, 350 °С, 440 °С соответствуют началу возрастающих пиков ДТА кривой и характеризуют экзотермические реакции восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$. «Наблюдаемая температура» 570 °С характеризует начало эндотермической реакции восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$.

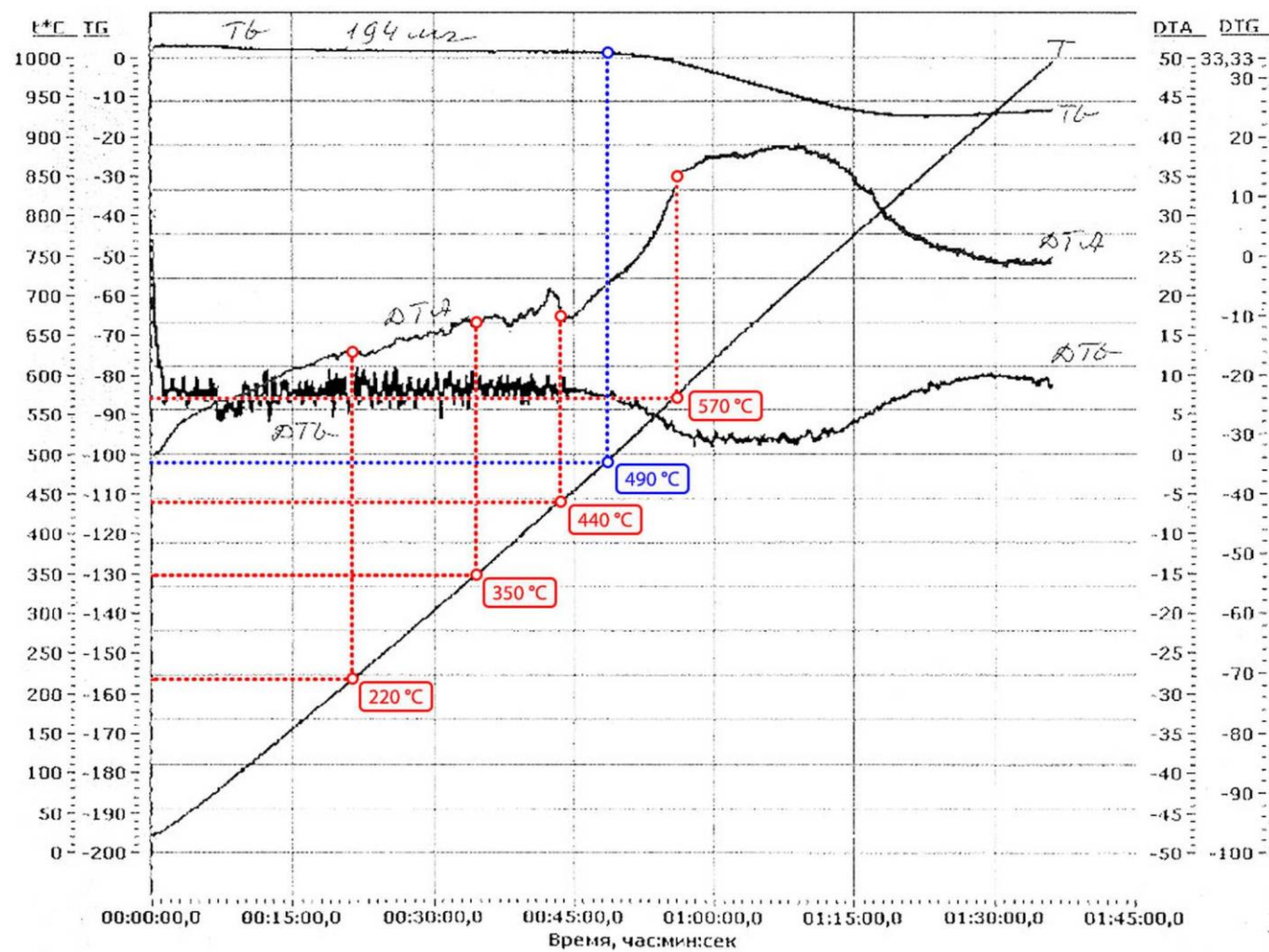


Рисунок 22 – Дериватограмма №2

Вследствие большего содержания электродного боя наблюдается снижение «наблюдаемых температур» на 20-90 °С

Температура начала потери массы составляет 490 °С, величина потери массы $\Delta m = 30$ г, степень восстановления 62,3 %.

- Дериватограмма №3. Исследуемая брикетируемая смесь содержала 90 % окалины, 10 % электродного боя и 5 % полиоксидного связующего компонента сверх массы. Масса навески составляла 206 мг.

Рост ДТА кривой наблюдался в исследуемом температурном интервале, так же как и на дериватограммах №1 и №2 вследствие того, что процесс экзотермический. «Наблюдаемые температуры» реакций восстановления оксидов железа представлены в таблице 34.

Таблица 34 – «Наблюдаемые температуры» дериватограммы №3, °С

T_1	T_2	T_3	T_4
240	330	480	570

«Наблюдаемые температуры» 250 °С, 330 °С, 480 °С характеризуют экзотермические реакции восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$. «Наблюдаемая температура» 570 °С характеризует начало реакции восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Наличие в системе полиоксидного связующего компонента привело к снижению «наблюдаемых температур» по сравнению с температурами, представленными на дериватограмме №1 на 20-80 °С при том же содержании окалины и электродного боя.

Температура соответствующая началу образования восстановленного железа снизилась на 40 °С по сравнению с температурой, представленной на диаграмме №1 и составила 500 °С. Потеря массы $\Delta m = 22$ г, степень восстановления 43,0 %.

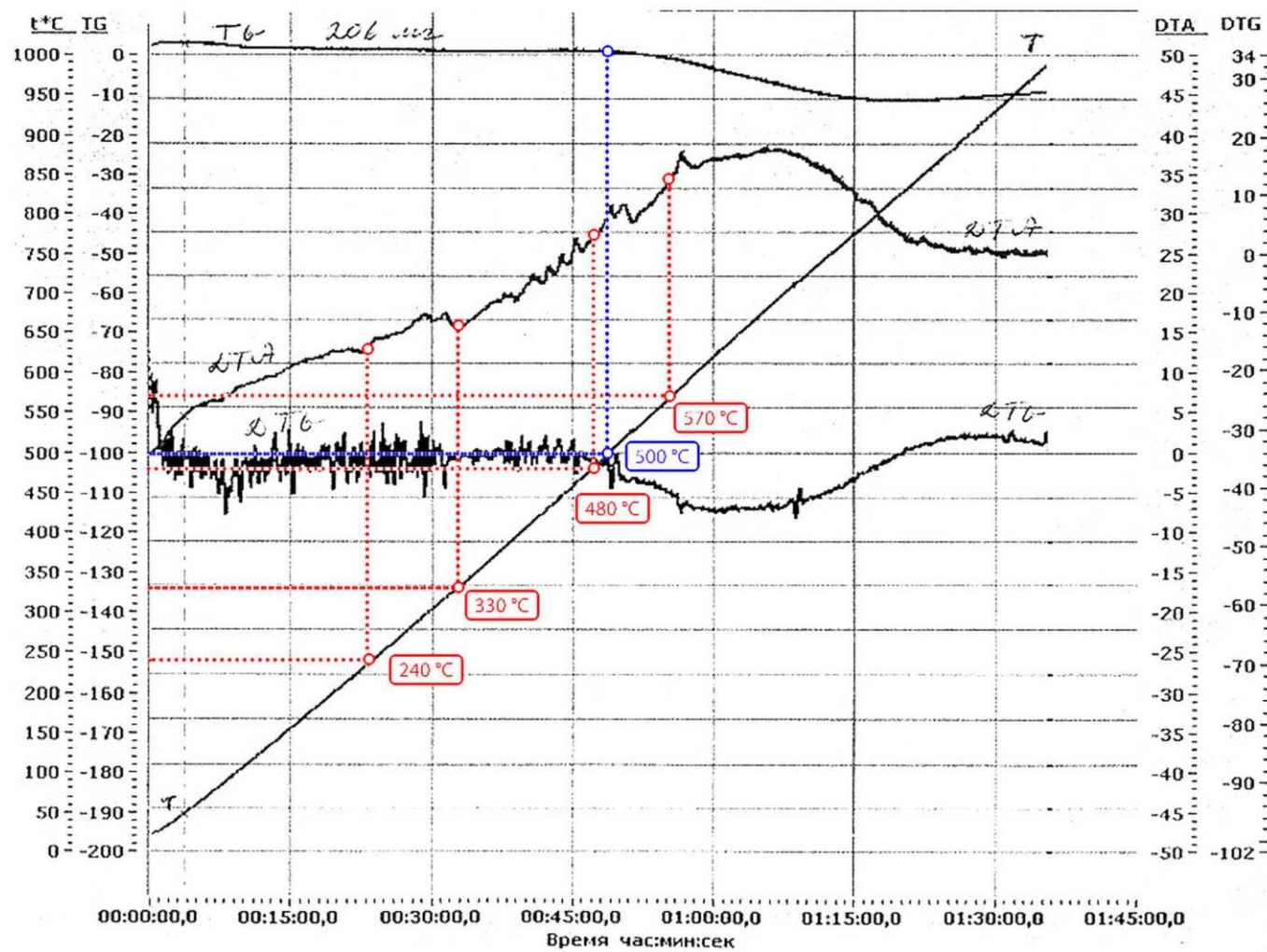


Рисунок 23 – Дериватограмма №3

- Дериватограмма №4. Исследуемая брикетируемая смесь содержала 80 % окалины, 20 % электродного боя и 5 % полиоксидного связующего компонента сверх массы. Масса навески составляла 204 мг.

На исследуемом температурном интервале наблюдается рост ДТА кривой, что говорит о преобладании экзотермических процессов при нагреве. «Наблюдаемые температуры» реакций восстановления оксидов железа представлены в таблице 35.

Таблица 35 – «Наблюдаемые температуры» дериватограммы №3, °C

T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
210	320	480	570

«Наблюдаемые температуры» 210 °C, 320 °C, 480 °C характеризуют экзотермические реакции восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$. «Наблюдаемая температура» 570 °C характеризует начало реакции восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Наличие в системе полиоксидного связующего компонента при соотношении окалины и электродного боя 80/20 привело к снижению «наблюдаемых температур» по сравнению с температурами, представленными на дериватограмме №2 на 10-40 °C при том же содержании окалины и электродного боя.

Температура соответствующая началу образования восстановленного железа составила 480 °C – что на 10 °C ниже температуры, представленной на дериватограмме №2, величина потери массы $\Delta m = 36$ г, при этом степень восстановления оксидов железа при данном составе брикетируемой смеси максимальна из всех исследуемых, и составляет 71,1 %.

Проведенные дериватографические исследования показали, что в исследуемых смесях преобладают экзотермические процессы – реакции косвенного восстановления и газификации углерода сопровождаются выделением тепла и образованием газообразных продуктов, о чем свидетельствуют ДТА кривые, представленные на рисунках 21 – 24.

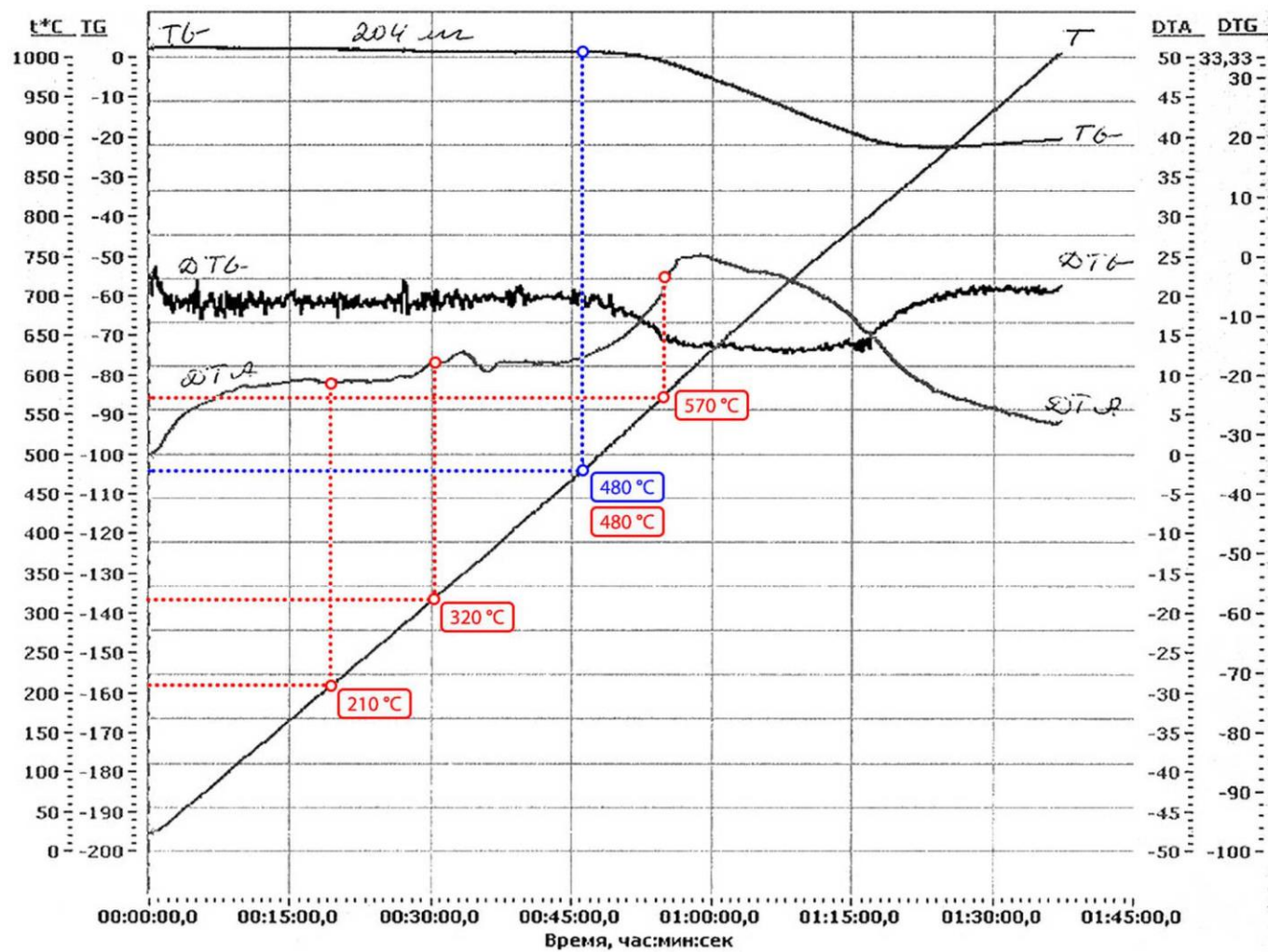


Рисунок 24 – Дериватограмма №4

С увеличением в брикетируемых смесях в два раза количества восстановителя от 10 % до 20 % увеличивается потеря массы и степень восстановления от 40,3 % до 62,3 %. Наличие в смесях с содержанием электродного боя 10 % полиоксидного связующего компонента привело к увеличению степени восстановления от 40,3 % до 43,0 %, а в смесях с содержанием 20 % восстановителя – от 62,3 % до 71,1 %, что говорит об увеличении интенсивности процессов восстановления при добавлении в брикетируемые смеси полиоксидного связующего компонента.

3.6 Определение физико-механических свойств ОУБ

Для исследования взаимосвязи между соотношениями железосодержащего компонента, восстановителя и прочности ОУБ проводили эксперименты, за основу которых была принята методика определения прочности при сбрасывании руд, агломерата и окатышей [77].

Результаты испытаний окалиноуглеродных брикетов на прочность при сбрасывании ОУБ на чугунную плиту представлены в таблице 36. Для определения прочности брикетов при сбрасывании было испытано в общей сложности 100 образцов массой 10 кг.

Таблица 36 – Результаты определения прочности образцов ОУБ при сбрасывании

№ серии	Окалина, %	Электродный бой, %	Количество мелочи, %	
			Сушка 200 °С, выдержка 1,5 ч	Обжиг 800 °С, выдержка 2 ч
1	97	—	7,6	2,56
2	95	2	7,7	2,62
3	92	5	8,2	3,00
4	90	7	9,0	3,49
5	87	10	11,4	4,53

Результаты испытаний представлены рисунке 25, который показывает зависимость механической прочности ОУБ от содержания электродного боя (графита) в образцах.

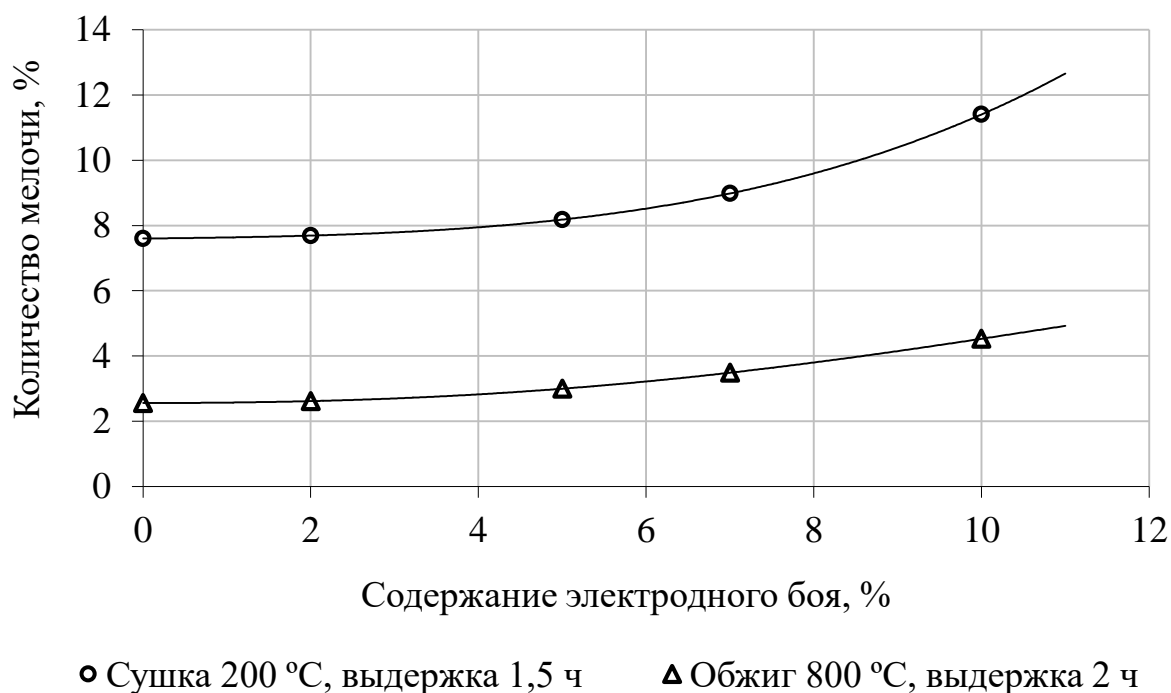


Рисунок 25 – График зависимости механической прочности при сбрасывании от содержания углерода в ОУБ.

На рисунке 25 видно, что с увеличением электродного боя до 10 % в образцах после обжига, при их сбрасывании, количество мелочи увеличивается в 1,7 раза, для образцов после сушки в 1,5 раза, но при этом образуется в 2,5-3,0 раза больше мелочи фракцией ≤ 5 мм.

Для исследования взаимосвязи между соотношением железосодержащего компонента, восстановителя, связующего компонента и прочности ОУБ на сжатие проводили эксперименты, за основу которых была принята методика определения прочности на сжатие [75].

Результаты испытаний прочности на сжатие окалиноуглеродных брикетов представлены в таблице 37. Для определения прочности ОУБ на сжатие было испытано в общей сложности 45 образцов массой 4,5 кг.

Таблица 37 – Результаты определения прочности образцов ОУБ при испытаниях на сжатие

№ серии	Окалина, %	Электродный бой, %	Связующий компонент, %	Прочность на сжатие, МПа	
				Сушка 200 °С, выдержка 1,5 ч	Обжиг 800 °С, выдержка 2 ч
1	97	—	3	11,3	38,8
2	95	2		9,2	34,2
3	92	5		6,2	27
4	90	7		4,7	22,5
5	87	10		3,5	16,2
6	80	15	5	—	13,2
7	77	13	10		28,6
8	73	12	15		32,1
9	70	10	20		38,3

Проведенные испытания на сжатие ОУБ показали, что увеличение содержания электродного боя до 10 % в испытываемых образцах приводит к снижению прочности брикетов после сушки в 3,2 раза, и брикетов после обжига в 2,4 раза. Прочность на сжатие брикетов после обжига превышала прочность брикетов после сушки в 4-5 раз, что говорит о положительном влиянии метализирующего обжига на прочность при сжатии ОУБ.

Полученные результаты прочностных испытаний на сжатие образцов с различным содержанием в них электродного боя представлены на рисунке 26.

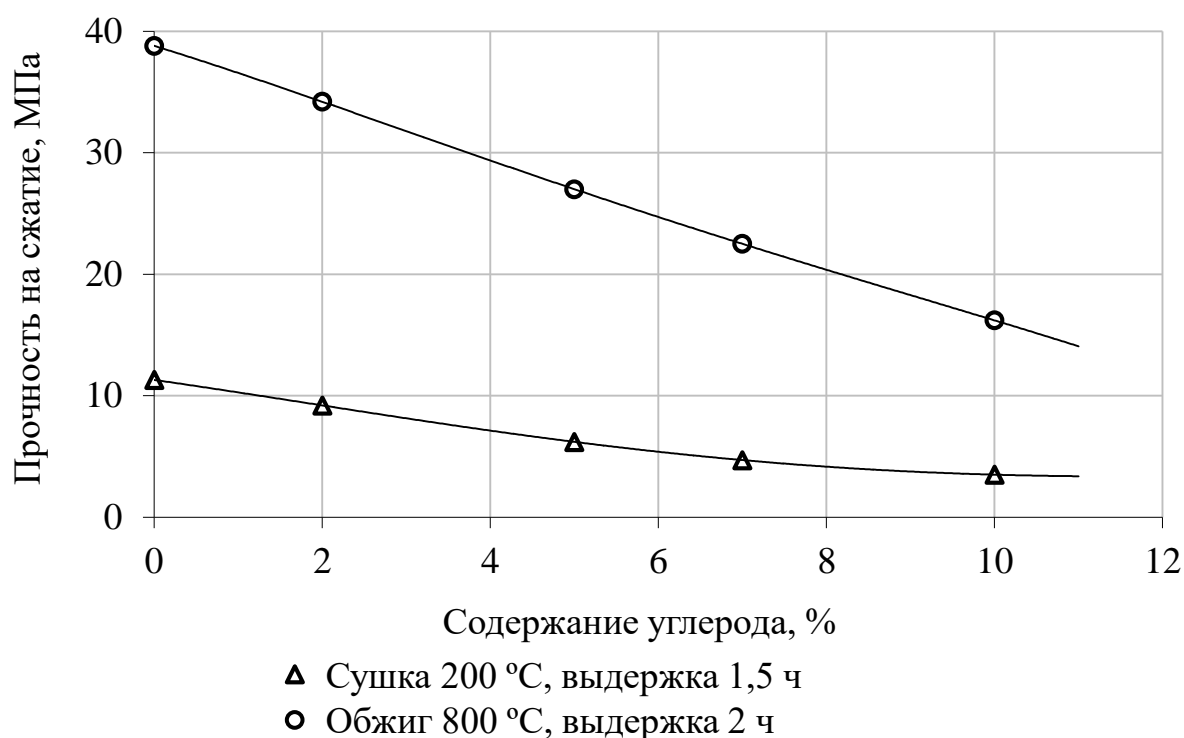


Рисунок 26 – График зависимости прочности ОУБ при испытании на сжатие от содержания углерода

Результаты определения прочности на сжатие образцов 1-5 серий показали, что наибольшей прочностью на сжатие обладали образцы с содержанием электродного боя менее 2 %, но проведенные исследования содержания восстановленного железа в ОУБ (см. таблицу 24) говорят о том, что такое содержание восстановителя недостаточно даже при проведении обжига 1200 °С, так как количество восстановленного железа в ОУБ при этом составляет до 40 %.

Результаты определения прочности на сжатие образцов 6-9 серий, содержащих различное количество полиоксидного связующего компонента, показали увеличение прочности ОУБ в 2,9 раза при увеличении содержания полиоксидного связующего компонента до 20 %, но введение его в состав ОУБ ≥ 10 % нецелесообразно ввиду разубоживания шихтового материала, так как это приводит к уменьшению содержания железа в брикете. Введение в состав связующего компонента в количестве 5 % обеспечивает достаточную прочность ОУБ для использования в качестве шихтового материала в сталеплавильных и доменном агрегатах. Это подтверждается проведенным сравнительным анализом

прочности на сжатие различных типов брикетированного шихтового материала. Результаты сравнительного анализа приведены в таблице 38 [48, 54, 55, 85].

Для исследования взаимосвязи между давлением прессования окалиноуглеродного брикета и его водопоглощением проводили эксперименты, за основу которых была принята методика для определения водопоглощения угольных брикетов [76]. Для его определения было испытано 18 брикетов общей массой 1,8 кг. Результаты экспериментов по определению водопоглощения представлены в таблице 39.

Проведенные испытания показали, что давление прессования в интервале 8-18 МПа приводит к уменьшению водопоглощения в 2,6 раза. По результатам проведенных испытаний построен график зависимости степени водопоглощения от давления прессования, представленный на рисунке 27.

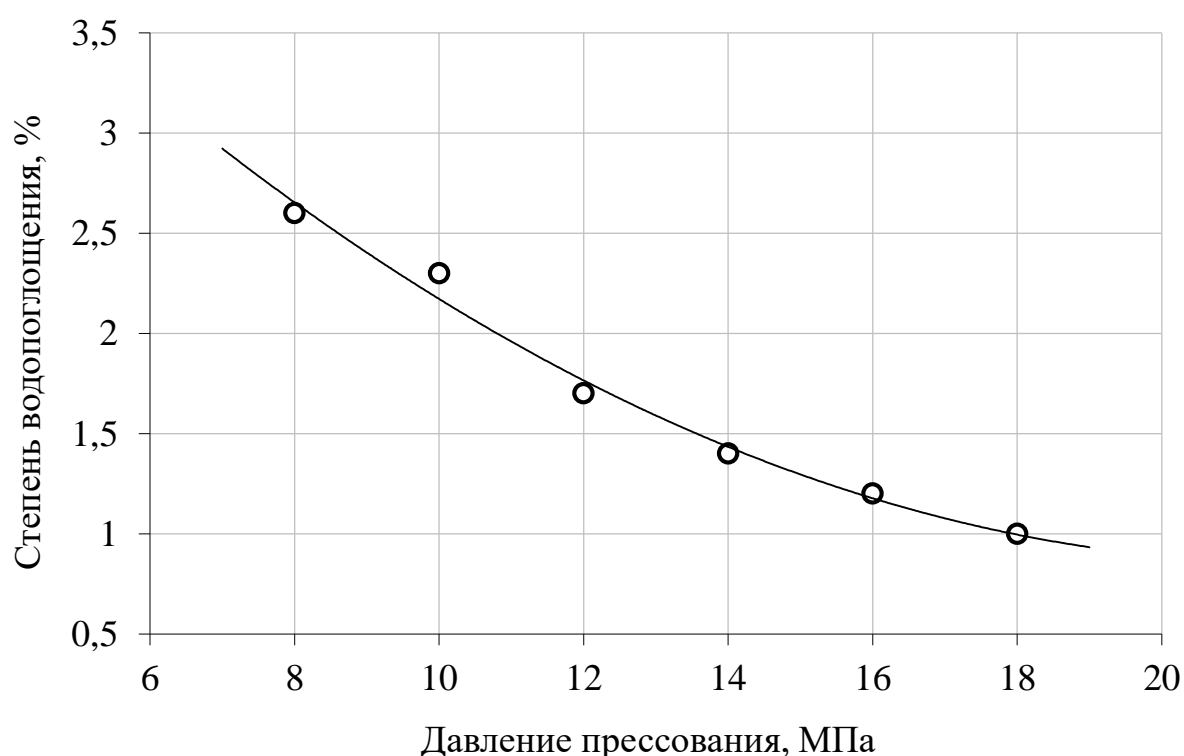


Рисунок 27 – График зависимости водопоглощения ОУБ от величины давления прессования

Таблица 38 – Прочность брикетов, изготовленных на различных предприятиях

№ п/п	Разработчик брикетированного материала	Тип связующего компонента	Термообработка	Прочность на сжатие, МПа	
				min	max
1	ФГБОУ ВО «ВолгГТУ» (г. Волгоград)	Отходы эмалевого шликера (полиоксидный связующий компонент ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$)) + ($\text{mNa}_2\text{O} \times \text{nSiO}_2$)	Сушка 200 °С, выдержка 1,5 ч	3,5	11,3
			Обжиг 800 °С, выдержка 2 ч	16,2	38,8
2	ООО «ЭкоМашГео» (г. Тула)	Цемент	Тепловлажностная обработка (60 °С, влажн. 98 %)	–	6,9
			Естественная сушка (3-5 сут.)	5,8	11,1
3	J. C. Steele & Sons, Inc. (США)	Цемент	Без термообработки	11,9	
			Восстановительн. атмосфера (50 % H_2 + 50 % N_2 , 1150 °С)	10,9	
4	ОАО «ММК» (г. Магнитогорск)	Кварцевый песок + глина + ЛСТ	Без термообработки	0,6	2,1
			Сушка 150-170 °С	3,1	19,2
5	ГП «УКРГИПРОМЕЗ» (Украина)	Цемент	Естественная сушка (6-7 сут.)	33-39	
6	«Suraj Products Ltd» (Индия)	Цемент	Естественная сушка	$\geq 15,5$	

Таблица 39 – Определение степени водопоглощения ОУБ.

№ опыта	Окалина, %	Электродный бой, %	Связующий компонент, %	Давление прессования, МПа	Степень водопоглощен., %
1	87	10	3	8	2,6
2				10	2,3
3				12	1,7
4				14	1,4
5				16	1,2
6				18	1,0

Давление прессования ОУБ 18 МПа позволяет получить минимальную степень водопоглощения. Проведенные ранее исследования структуры ОУБ после обжига показали, что давление прессования свыше 12 МПа приводит к снижению пористости ОУБ. Как следствие вероятно ухудшение газообмена и восстановительных процессов внутри брикета, происходящих до расплавления связующего компонента. Таким образом, давление прессования должно составлять 12 МПа, при этом обеспечивается необходимая пористость ОУБ и минимально возможная степень водопоглощения 1,7 %.

3.7 Проведение плавов с применением ОУБ в лабораторных печах

Для исследования науглероживающей способности и возможности использования ОУБ в качестве науглероживающего материала, в печи Таммана проведены плавки брикетов с содержанием электродного боя 10-30 %. Для оценки процесса получения углеродистого сплава, при замене металлической части шихты окалиноуглеродными брикетами проведены плавки в индукционной печи ИСТ-0,06/0,12-И1.

Для проведения опытных плавов в печи Таммана использовали ОУБ с содержанием углерода в пределах от 30 до 10 %: 30 % – для плавки №1, 20 % – для плавки №2 и 10 % – для плавки №3 (см. таблицу 21).

Брикеты в алундовых тиглях помещали в печь. Плавки проводили в слабо восстановительной атмосфере СО при наличии подсоса воздуха. Температура металла на выпуске 1450-1500 °С. Температуру измеряли с помощью платинородиевой термопары ТПР и многоканального термометра ТМ 5103. Средняя длительность плавов составляла 60 минут. Тигель охлаждали с печью до температуры 600-700 °С, после чего охлаждали на воздухе. В результате были получены 3 слитка массой 70-80 г. Данные по химическому составу металла представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Химический состав металла, выплавленного в печи Таммана

№ плавки	Содержание элементов (масс. %)				
	C	Si	Mn	S	P
1	4,82	0,19	0,29	0,021	0,022
2	3,29	0,004	0,017	0,008	0,023
3	0,19	0,009	0,01	0,009	0,008

В результате проведенного анализа отмечено, что полученные сплавы имеют низкое содержание вредных примесей: содержание серы и фосфора – не более 0,03 %.

При проведении опытных плавов в индукционной печи ИСТ-0,06/0,12-И1 использовали стальную обрезь марки сталь 40 ГОСТ 1050-88 в качестве металлической части шихты и ОУБ в количестве 4,84 кг. Химический состав металлической части шихты представлен в таблице 41.

Таблица 41 – Химический состав металлической части шихты, %

C	Mn	Si	S	P	Cu	Al
0,36	0,66	0,30	0,026	0,017	0,11	0,025

Общая масса шихты составила 53,8 кг. Средняя длительность плавки 1 час 30 мин, температура металла на выпуске 1600 °С.

При плавке наводили шлак следующего состава:

- негашеная известь (CaO) – 45 %;
- кремнезем (SiO₂) – 25 %;
- глинозем металлургический + плавиковый шпат (CaF₂) – остальное.

Полученный железоулеродистый сплав раскисляли алюминием и отливали в земляные формы.

В результате опытных плавки в индукционной печи были получены 5 слитков по 10 кг, химический состав которых представлен в таблице 42.

Таблица 42 – Химический состав полученных слитков, %

C	Mn	Si	S	P	Cu	Al
0,94	0,20	0,14	0,023	0,017	0,09	0,08

Выход годного при плавке в индукционной печи составил 95,5 %. Оценивая содержание постоянных примесей в полученных образцах, можно сделать следующие выводы:

- использование в составе ОУБ прокатной окалины и электродного боя вызвано необходимостью исключить влияние посторонних факторов на проведение опытных плавки;
- низкое содержание серы и фосфора обусловлено применением в составе ОУБ электродного боя и прокатной окалины, содержащим минимальное количество вредных примесей;
- применение ОУБ в составе шихты приводит к увеличению содержания углерода, превышающему расчетное количество. Это означает более высокую степень усвоения углерода при использовании ОУБ по сравнению с использованием углеродсодержащих материалов, добавляемых при плавке для науглероживания;

Данные по применению ОУБ в качестве шихты для получения стали и чугуна подтверждены актом проведения опытных плавов, представленном в приложении Г.

Полученные в настоящей работе результаты плавов с использованием ОУБ в трех металлургических агрегатах различного типа свидетельствуют об их успешном применении в качестве заменителя металлической части шихты при плавке. В процессе исследований в лабораторных условиях было выплавлено ~70 кг чугуна, стали и железоуглеродистых сплавов с использованием ОУБ различного состава, что говорит о возможности проведения промышленных испытаний окалиноуглеродного брикетированного шихтового материала.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1 По результатам исследования агрегатного состояния полиоксидного связующего компонента при нагреве определено, что в температурном интервале 600-840 °С, происходит его размягчение и расплавление. Изучение макроструктуры шлифов брикетов с содержанием связующего компонента до 15 % подтвердило, что после нагрева свыше 800 °С его расплавление приводит к формированию стекловидного каркаса, обеспечивающего образование замкнутых микрообъемов площадью 4-25 мм² на плоскости шлифов, включающих оксиды железа и восстановитель.

2 Анализ макроструктур ОУБ после обжига показал, что с ростом температуры свыше 600 °С происходит уменьшение количества пор, расплавление полиоксидного связующего компонента; при температуре 800 °С в структуре наблюдается появление восстановленного железа, при 1200 °С – преобладают участки восстановленного железа. Содержание железа при увеличении в ОУБ количества восстановителя от 2 % до 10 % увеличивается от 25,29 % до 79,40 %.

3 Результаты определения коэффициента теплопроводности показали, что обжиг ОУБ при 800 °С приводит к увеличению коэффициента теплопроводности в 5,6-5,7 раз по сравнению с брикетами после сушки. Увеличение содержания в составе ОУБ электродного боя от 2 до 15 % приводит росту теплопроводности от 1,440 до 2,25 Вт/(м×°С).

4 Сравнительный анализ восстановимости брикетов в токе водорода при температуре 1000 °С показал, что степень восстановления брикетов с полиоксидным связующим компонентом составляет 90,95 %, что превышает степень восстановления брикетов изготовленных с применением портландцемента, составляющую 83,8 %.

5 Дериватографические исследования показали, что с увеличением в брикетируемых смесях электродного боя от 10 % до 20 % степень восстановления увеличивается от 40,3 % до 62,3 %. Наличие в смесях полиоксидного связующего компонента приводит к увеличению степени восстановления от 40,3 % до 43,0 %

при 10 % электродного боя. От 62,3 % до 71,1 % – в смесях с содержанием 20 % восстановителя.

6 Исследования физико-механических свойств показали, что при испытаниях на сбрасывание образцов после сушки образуется в 2,5-3,0 раза больше мелочи фракцией ≤ 5 мм, чем после сбрасывания образцов после обжига.

Прочность на сжатие брикетов после обжига превышала прочность брикетов после сушки в 4-5 раз.

Водопоглощение образцов после обжига уменьшается в 2,6 раза при увеличении давления прессования от 8 до 18 МПа.

7 Результаты лабораторных плавов, проведенных в печи Таммана и индукционной плавильной печи, свидетельствуют о возможности применения ОУБ в качестве шихтового материала для выплавки стали и чугуна. Плавки проведенные в печи Таммана подтверждают, что при расплавлении ОУБ, содержащим до 20 % электродного боя, возможно получение железоуглеродистого сплава, близкого по содержанию углерода к передельным чугунам.

Результаты плавов проведенных в индукционной печи ИПП-25 с целью оценки эффективности замены чугунного лома показали, что полученный железоуглеродистый сплав аналогичен по химическому составу серому чугуну СЧ15 ГОСТ 1412-85. Проведенные плавки подтверждают принципиальную возможность использования ОУБ, изготовленных из отходов сталепрокатного и эмалевого производств, является техногенным шихтовым материалом, который пригоден к использованию в качестве 10 %-ной добавки к металлической шихте при выплавке железоуглеродистых сплавов, близких по составу к чугунам.

Содержание вредных примесей в полученных сплавах минимально, и составляет: 0,009-0,026 % серы и 0,008-0,022 % фосфора. Выход годного при плавке в индукционной печи 95,5 %.

8 На основании лабораторных и лабораторно-промышленных исследований выработаны рекомендации по составу окалиноуглеродных брикетов и определены оптимальные соотношения ОУБ в составе металлошихты при проведении плавов в индукционных печах.

ГЛАВА 4. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящее время государственными стандартами не оговариваются требования, предъявляемые к брикетируемым материалам, используемым в качестве шихты для предприятий черной металлургии. В данной главе представлены результаты плавов с применением окалиноуглеродных брикетов, а также рекомендации по их изготовлению разработанные на основании проведенных исследований и согласованные с требованиями действующего металлургического производства.

4.1 Проведение плавов в промышленных печах с применением ОУБ

Плавки с использованием ОУБ проводились в промышленных печах предприятий АО «ВМЗ «Красный Октябрь», ОАО «ПО «Баррикады», ОАО «Тракторная компания «ВГТЗ» (г. Волгоград).

На ОАО «ВМЗ «Красный Октябрь» проведены три балансовые плавки с применением окалиноуглеродных брикетов (до 7,5 % от массы металлошихты) и три сравнительные плавки с использованием стального лома для получения аналогичных марок стали. Плавки проводили в электродуговой печи ДСП-35 Н2. Целью проводимых плавов являлось определение влияния ОУБ на процесс плавки (длительность, качество стали, расходные коэффициенты), а также оценка эффективности использования ОУБ в качестве заменителя чугуна и стального лома.

Состав брикетов для проведения балансовых плавов представлен в таблице 43. Брикеты загружали в ЭДСП на постель из легковесного лома, сверху загружали оставшуюся часть лома. Кокс и антрацит в балансовых плавках не использовался.

Таблица 43 – Состав брикетов применяемых при плавках

№ плавки	Содержание компонентов, %				
	Окалина	Блоки электролизеров	Коксовая мелочь	Полиоксидный связующий компонент	Жидкое стекло
1	60	16	16	8	5
2	60	16	16	8	5
3	70	–	23	7	5

Шихтовые материалы, шлак взвешивали на 50-ти тонных весах типа ИПВ (точность ± 100 кг). Шлакообразующие добавки взвешивали электровагонными весами типа 485-ЭВВ-1,6 (точность 1,0 %). Ферросплавы, недоливки и литники взвешивали на 10-ти тонных весах типа РП-10 Ш-12М (точность ± 10 кг). Получаемые слитки взвешивались на весах 1065 5П20 (точность ± 20 кг).

Разливку стали производили в изложницы под перлитографитовую смесь с использованием прибыльных надставок, футерованных шамотным кирпичем.

Фактическое содержание углерода по расплавлению при использовании брикетов соответствует расчетной величине. Результаты определения массовой доли углерода и остаточных элементов при проведении балансовых плавов (плавки №1, 2, 3) приведены в таблице 44.

Таблица 44 – Массовая доля химических элементов при проведении балансовых плавов

№ плавки	Марка стали	Массовая доля, %								
		Углерод		Остаточные элементы			Фосфор		Сера	
		Распл.	Плав.	Cu	Ni	Mo	Распл.	Плав.	Распл.	Плав.
1	65Г	1,43	1,44	0,11	0,15	0,02	0,029	0,016	0,047	0,010
2	35	0,70	0,73	0,15	0,17	0,02	0,015	0,017	0,030	0,014
3	40	1,07	1,18	0,11	0,13	0,04	0,030	0,019	0,064	0,014

В таблице 45 приведены результаты химического анализа сравнительных плавов (плавки №4, 5, 6). Массовые доли остаточных элементов Мо и Си при плавках с брикетами и сравнительных плавках аналогичны.

Таблица 45 – Массовая доля химических элементов при проведении сравнительных плавов

№ плавки	Марка стали	Массовая доля, %								
		Углерод		Остаточные элементы			Фосфор		Сера	
		Распл.	Плав.	Cu	Ni	Mo	Распл.	Плав.	Распл.	Плав.
4	65Г	0,90	0,96	0,14	0,15	0,01	0,026	0,017	0,038	0,015
5	35	0,65	0,75	0,13	0,11	0,02	0,027	0,016	0,050	0,018
6	40	0,65	0,68	0,14	0,13	0,02	0,022	0,017	0,037	0,019

В таблице 46 приведены результаты анализа проб по расплавлению и плавочных проб на содержание серы и фосфора в балансовых и сравнительных плавках.

Таблица 46 – Содержание серы и фосфора при плавках*

Вид пробы	P, % масс.		S, % масс.	
	Балансовая плавка	Сравнительная плавка	Балансовая плавка	Сравнительная плавка
По распл.	$\frac{0,015 - 0,030}{0,025}$	$\frac{0,022 - 0,027}{0,025}$	$\frac{0,030 - 0,064}{0,047}$	$\frac{0,037 - 0,050}{0,042}$
Плавочная	$\frac{0,016 - 0,019}{0,017}$	$\frac{0,016 - 0,017}{0,017}$	$\frac{0,010 - 0,014}{0,013}$	$\frac{0,015 - 0,019}{0,017}$

* В числителе приведены предельные значения элементов, в знаменателе – средние значения элементов

Массовая доля серы и фосфора в полученных пробах при проведении плавов с ОУБ удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полученным маркам стали.

В таблице 47 приведены показатели усвоения марганца и кремния при проведении балансовых плавов.

Таблица 47 – Расчет усвоения марганца и кремния в балансовых плавках

	№ плавки			Ср. значение
	1	2	3	
Марка стали	65Г	35	40	
Введено марганца, кг	235,20	134,10	143,04	170,78
Содержание марганца:				
– по расплавлению, %	0,30	0,16	0,15	0,20
– фактически, %	1,06	0,63	0,60	0,76
Усвоено марганца, %	95,67	99,37	92,03	95,69
Введено кремния, кг	172,72	160,56	163,86	165,71
Содержание кремния:				
– по расчету, %	0,593	0,567	0,579	0,580
– фактически, %	0,41	0,30	0,26	0,32
Усвоено кремния, %	69,14	52,91	44,9	55,65

Результаты анализа показали, что среднее значения усвоения марганца и кремния при плавках с использованием ОУБ составляют 95,69 % и 55,65 % соответственно.

В таблице 48 представлены результаты расхода заправочных и шлакообразующих материалов.

Из результатов, представленных в таблице следует, что расход плавикового шпата при проведении балансовых плавов уменьшился на 5 %, расход извести снизился на 29,5 %. Общее количество шлака при проведении балансовых плавов по сравнению со сравнительными плавками увеличилось на 4 %. Стоит отметить, что применение ОУБ в составе шихты приводит к увеличению окислительного шлака.

Таблица 48 – Расход заправочных и шлакообразующих материалов

Материалы, кг	№ плавки			Ср. знач.	Ср. значение сравнительных плавов, кг
	1	2	3		
Магнезит	700	700	800	733,3	708,0
Известь	1600	1650	1580	1610	2285,0
Плавиковый шпат	200	150	130	160	168,3
Шамотный бой	150	130	–	140	130,0
Получено шлака:	4750	4450	4450	4550	4375,0
– окислительного, кг	3300	3100	3100	3167	2275,0
– восстановительного, кг	1450	1350	1350	1383	2100,0

В таблицах 49 и 50 представлены результаты продолжительности периодов балансовых и сравнительных плавов.

Средняя продолжительность балансовых плавов составила 183,3 мин., что на 11,3 % меньше средней продолжительности сравнительных плавов. Это связано преимущественно с сокращением периода рафинирования. Расход электроэнергии при проведении балансовых и сравнительных плавов остался примерно на одном уровне.

В таблице 51 представлен материальный баланс балансовых (плавки №1, 2, 3) и сравнительной (№6) плавов. Результаты материального баланса показали, что расход металлошихты на тонну получаемого слитка снижается на 1,99 % при использовании ОУБ, снижается угар металла и повышается выход годного.

Качество проката, получаемого из стали, выплавляемой с применением ОУБ оценивали по результатам приемо-сдаточных испытаний: химическому составу металла и механическим свойствам готового проката. Результаты химического анализа полученного металла и механические свойства представлены в таблицах 52 53 соответственно.

Таблица 49 – Продолжительность периодов балансовых плавов

№ плавки	Марка стали	Расход эл-энергии, кВт×ч	Продолжительность периодов плавки, мин.					Продолжительность плавки, мин.
			Заправка	Завалка	Плавление	Кипение	Рафинир.	
1	65Г	17320,0	30	5	70	50	40	195
2	35	16520,0	25	5	60	40	35	165
3	40	18600,0	25	5	65	60	35	190
Средняя продолжительность			26,7	5	65	50	36,7	183,3

Таблица 50 – Продолжительность периодов сравнительных плавов

№ плавки	Марка стали	Расход эл-энергии, кВт×ч	Продолжительность периодов плавки, мин.					Продолжительность периодов плавки, мин.
			Заправка	Завалка	Плавление	Кипение	Рафинир.	
4	65Г	19600,0	25	5	75	40	55	200
5	35	18200,0	25	5	85	45	35	195
6	40	16900,0	25	5	70	40	85	225
Средняя продолжительность			25	5	76,7	41,7	58,3	206,7

Таблица 51 – Материальный баланс металла при балансовых (№1, 2, 3) и сравнительной (№6) плавках

Материалы, кг	№ плавки			Ср. знач.	Расход, кг/т слитка	№ плавки	Расход, кг/т слитка
	1	2	3			6	
Расход:							
Лом стальной	28500	28600	29000	28700	1049,23	30000	1109,47
Ферросплавы:	570	540	500	536,7	19,62	480	17,75
– FeSi (кусковой)	80	200	200	160	5,85	150	5,55
– FeSi (порошок)	110	105	110	108,3	3,96	150	5,55
– FeMn	–	160	160	160	5,85	–	–
– SiMn	350	–	–	350	12,80	150	5,55
– Al	30	75	30	45	1,65	30	1,11
ОУБ, в том числе:	2200	1400	2300	1966,7	71,90	–	–
– восстановленное железо	1100	700	1150	983,3	35,95	–	–
Всего металлошихты	30170	29840	30650	30220	1104,80	30480	1127,22
Приход:							
Сталь в слитке	27320	27420	27320	27353,3	1000,0	27040	1000,0
Литники	190	190	190	190	6,95	190	7,03
Недолив	1500	600	900	1000	36,56	700	25,89
Скрап	110	110	110	110	4,02	110	4,07
Всего стали	29120	28320	28520	28653	1047,53	28040	1036,98
Угар, %	3,48	5,09	6,95	5,17	0,19	8,01	0,30

Таблица 52 – Химический анализ металла балансовых плавков

№ плавки	Марка стали	Химический состав, масс. %								
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
1	65Г	0,67	1,03	0,32	0,016	0,010	0,014	0,15	0,11	0,02
2	35	0,35	0,68	0,30	0,017	0,014	0,34	0,17	0,15	0,02
3	40	0,40	0,60	0,23	0,019	0,014	0,17	0,13	0,11	0,04

Результаты химического анализа показали, что все балансовые плавки удовлетворяют требованиям нормативной документации данного материала.

Таблица 53 – Механические свойства проката из металла балансовых плавков

№ плавки	Марка стали	Диаметр профиля, мм	Предел прочности, σ_B , МПа	Предел текучести, σ_T , МПа	Относит. удлинение, δ , %	Относит. сужение, ψ , %
1	65Г	80	1334	1128	12	36
2	35	80	677	441	27	58
3	40	130	638	422	28	58

Анализ результатов механических свойств проката, полученного из металла балансовых плавков, показал, что механические свойства материала удовлетворяют требованиям нормативной документации. Ввиду относительно малого количества балансовых плавков – обнаружить какие-либо принципиальные различия между ними и сравнительными плавками не представляется возможным.

Общий анализ результатов проведенных балансовых и сравнительных плавков показал, что при использовании ОУБ снижается расход стального лома с 1109,47 кг/т слитка до 1049,23 кг/т слитка (на 5,74 %). Так же применение ОУБ в составе металлошихты позволяет исключить использование карбюризатора для науглероживания металла.

На предприятии ОАО «Тракторная компания «ВГТЗ» были проведены шесть плавков в кислой индукционной печи вместимостью 400 кг. Целью проведения

плавов являлась оценка эффективности использования ОУБ в качестве заменителя чугуна. Количество ОУБ составляло 30-130 кг (8-35 %), остальное – стальной лом марки сталь 40.

Состав брикетов: кузнечная окалина (75 %), углеродсодержащее вещество (17 %), полиоксидный связующий компонент (8 %), жидкое стекло (5 %, сверх 100 %). Схема загрузки шихты в индукционную печь – послойная (металлошихта – брикеты – металошихта). Длительность плавов 50-60 мин. Химический состав металла и шлака приведены в таблице 54.

Таблица 54– Химический состав металла и шлака при плавке в индукционной печи
на ОАО «Тракторная компания «ВГТЗ»

№ плавки	Количество брикетов в завалке, %	№ пробы	Химический состав металла (масс. %)					Химический состав шлака (масс. %)			
			C	Mn	Si	P	S	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + FeO	Al ₂ O ₃	MnO
1	8	1	0,80	0,16	0,07	0,052	0,045	44,0	22,1	19,25	12,0
		2	0,75	0,19	0,11	0,049	0,046	—	—	—	—
2	8	1	0,84	0,13	0,11	—	—	40,0	4,0	—	—
		2	0,66	0,28	0,20	0,056	—	54,1	10,4	11,8	22,5
		3	0,40	0,42	0,47	0,052	—	—	—	—	—
3	15	1	1,06	0,10	0,10	—	—	54,4	5,7	14,2	29,0
		2	0,67	0,32	0,26	0,052	—	—	—	—	—
4	20	1	1,55	0,48	0,34	0,056	0,030	39,4	27,0	20,0	12,8
		2	1,20	0,60	0,64	0,060	0,032	55,0	9,7	14,8	21,0
5	22	1	1,70	0,48	0,29	0,060	0,034	50,5	7,7	11,4	22,0
		2	1,69	0,48	0,42	0,038	0,038	51,6	4,6	14,6	17,7
6	35	1	3,33	0,97	0,78	0,054	0,050	—	—	—	—
		2	3,90	0,83	—	0,056	0,046	55,7	23,5	10,3	7,8
		3	4,10	0,89	—	0,056	0,045	—	—	—	—

На ОАО «ПО «Баррикады» проведена промышленная плавка в ЭДСП вместимостью 12,5 т. Целью проведения плавки являлось определение возможности выплавки стали 40Х ГОСТ 4543-71 с использованием ОУБ в составе шихты. Количество ОУБ составляло 1,3 т (11 %); остальное – стальной лом с содержанием углерода 0,12-0,15 %.

Состав брикетов: кузнечная окалина ОАО «ПО «Баррикады» (68 %), электродный бой (25 %), полиоксидный связующий компонент (7 %), жидкое стекло (5 %, сверх 100 %).

Особенностями данной плавки являлись: завалка шихты в холодную печь после трехсуточного простоя и подвалка шихты в процессе плавки. Из готовой стали были отлиты слитки с последующим получением поковок. Химический состав металла представлен в таблице 55.

Таблица 55 – Химический состав металла при плавке на ОАО «ПО «Баррикады» (масс. %)

№ пробы	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	S	P
1	0,57	0,30	—	0,40	0,29	0,20	0,042	0,028
2	0,40	—	—	—	—	—	—	—
3	0,33	0,75	0,35	0,36	—	—	0,032	0,018
Слиток	0,39	0,65	0,29	0,95	0,30	0,20	0,024	0,018

Проведенные плавки на предприятиях АО «ВМЗ «Красный Октябрь», ОАО «ПО «Баррикады», ОАО «Тракторная компания «ВГТЗ» показали эффективность применения ОУБ в качестве составляющей части металлошихты при плавке в различных металлургических агрегатах. Применение ОУБ позволяет проводить науглероживание расплава с получением стали и чугуна в зависимости от их количества в составе металлошихты. Полученные на ОАО «ПО «Баррикады» слитки марки сталь 40Х соответствуют ГОСТ 4543-71 по химическому составу и полностью удовлетворяют требованиям предприятия.

4.2 Рекомендации по изготовлению ОУБ в промышленных условиях

На основании проведенных исследований и результатов промышленных плавов предлагаются следующие рекомендации по изготовлению ОУБ, применяемых в качестве шихтового материала для выплавки стали и чугуна:

Наиболее целесообразно использование в качестве восстановителя коксовой мелочи вместо электродного боя. Проведенные балансовые плавки показали эффективность применения коксовой мелочи в качестве восстановителя. Опыт ее применения в составе брикетированной шихты доменного производства также известен и удовлетворяет требованиям доменного производства [46].

По результатам проведенных исследований структуры и состава окалиноуглеродных брикетов, а также, по результатам определения физико-механических свойств, установлено, что содержание восстановителя в количестве 10 % обеспечивает: до 79,4 % восстановленного железа после обжига 1200 °С; степень восстановления 90,95 % в токе водорода при температуре 1000 °С.

Проведение плавов в лабораторной печи Таммана показало, что содержание восстановителя 20-30 % обеспечивает получение железоуглеродистого сплава с содержанием углерода, достаточным для использования ОУБ в качестве заменителя передельного чугуна.

Проведенные исследования физико-механических свойств показали, что введение полиоксидного связующего компонента в количестве менее 3 % не обеспечивает достаточной прочности. Проведенные промышленные плавки показали, что его содержание в количестве 7-8 % обеспечивает удовлетворительную горячую прочность ОУБ. Содержание полиоксидного связующего компонента в количестве свыше 8 % приводит к разубоживанию шихтового материала, снижает содержание в нем оксидов железа и нецелесообразно.

Также известно, что на состояние и работу доменной печи оказывает негативное влияние наличие щелочей, основная масса приходит с агломератом (32-58 %), коксом (21-33 %) и окатышами (16-37 %). В окалиноуглеродном брикете с

8 % полиоксидного связующего компонента (включает K_2O) и 5 % жидкого стекла (включает Na_2O) содержится ~1,34 % щелочей. Это приводит к тому, что при расходе брикетов до 200 кг/т чугуна в доменную печь вносится щелочей 2,68 кг/т чугуна. Примерное содержание щелочей в шихте доменных печей в разных странах различно и составляет 2,5-7,5 кг/т чугуна [86].

При использовании ОУБ в промышленных масштабах наиболее целесообразно использовать в качестве железосодержащих компонентов малопригодные к переработке железосодержащие отходы. Ранее проведенные исследования и разработка, защищенные патентом на изобретение №2493271 подтверждают возможность использования шламов ЭДСП и замасленной прокатной окалины после ее предварительной обработки в составе ОУБ. Для обезмасливания окалину промывают в известковом молоке и просушивают после промывки [87]. Результаты применения шламов ЭДСП в составе брикетируемого шихтового материала в количестве 10-15 % показали [88]:

1 пригодность получения ОУБ прочностью на сжатие 37,4-38,5 МПа, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к брикетированному шихтовому материалу (п. 3.6, таблица 38 настоящей работы);

2 химический состав брикетов удовлетворителен по содержанию серы и фосфора (0,018-0,021 Р; 0,007-0,024 S).

4.3 Технология изготовления ОУБ в промышленных условиях

Содержание ОУБ в составе шихты при выплавке стали, по результатам промышленных плавов может достигать 15 % (с учетом повышения объемов производства). В условиях АО «ВМК «Красный Октябрь» при объеме выпуска стали 30 тыс. т/месяц необходимый объем производства брикетов 4,5 тыс. т/месяц, что требует наличия:

- 44,3 тыс. т/год железосодержащих отходов;
- 5,4 тыс. т/год коксовой мелочи;

- 4,32 тыс. т/год отходов эмалевого шликера;
- 2,7 тыс. т/год натриевого жидкого стекла.

Ежегодное количество железосодержащих отходов по Волгоградской области составляет: 50,05 тыс т/год окалины различных видов, 24,31 тыс т/год шламов ЭДСП. Объемы накопления отходов эмалевого производства, с учетом действующих предприятий по производству эмалированных изделий на всей территории РФ, составляют порядка 20 тыс. т/год, что соответствует требуемым объемам производства окалиноуглеродных брикетов.

Объем производства брикетов 4,5 тыс. т/месяц требует ежедневного объема производства 10,95 т/час. На рисунке Рисунок 28 представлена технологическая линия по производству ОУБ производительностью 10-12 т/час.

Исходные компоненты, при помощи мостового крана, загружаются в аэробильные мельницы производительностью 5 т/час: окалина поступает с дренажной площадки, коксовая мелочь и отходы эмалевого шликера – из бункеров для хранения. После сушки при температуре 100 °С и измельчения до крупности 1-3 мм окалина и коксовая мелочь поступают в соответствующие двухвальные смесители: в первый смеситель подаются окалина и предварительно подготовленный раствор жидкого стекла плотностью 1,47-1,52 г/см³ с модулем 2,8-3,0, подаваемый из емкости для хранения через дозатор; во второй смеситель подаются коксовая мелочь и отходы эмалевого шликера. Время перемешивания после введения жидкого стекла 15 мин. Обе части смеси поступают для прессования под давлением 10-12 МПа в валковый пресс. После прессования ОУБ поступают в трехкамерную печь для сушки при температуре 200 °С, а затем в обжиговую печь. Температура обжига ОУБ составляет 850 °С, время обжига 2 ч. После обжига ОУБ поступают в отгрузочные бункера, откуда транспортируются на склад или ЭСПЦ.

Хранение окалиноуглеродных брикетов осуществляется в помещениях, исключающих их увлажнение и защищённых от прямого попадания атмосферных осадков.

Готовые брикеты транспортируются в ЭСПЦ в контейнерах, вместимостью 5-10 м³, установленных на железнодорожные вагоны (платформы) или автотранспортом.

Каждая отгружаемая в сталеплавильные цеха партия ОУБ, сопровождается документом о качестве (сертификатом), с указанием общего содержания железа, углерода, серы и фосфора

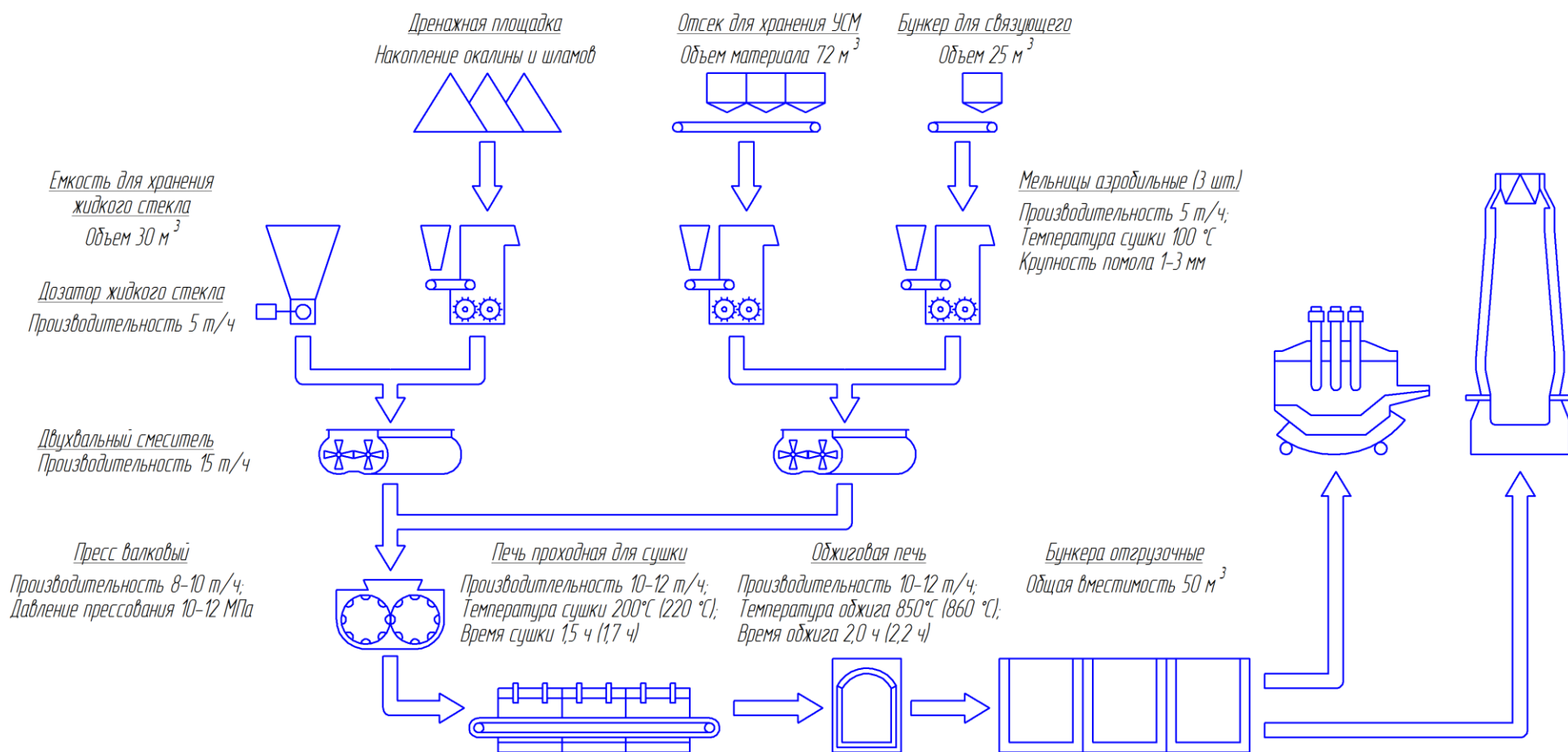


Рисунок 28 – Технологическая схема изготовления ОУБ

4.4 Расчет экономической эффективности применения ОУБ

Исходными условиями для определения себестоимости ОУБ в условиях АО «ВМК «Красный Октябрь» является то, что производство ОУБ осуществляется с применением промышленных отходов: различных видов окалины металлургического производства, образующейся в количестве 50,05 тыс. т/год; отходов эмалевого шликера, накопленный объем которых составляет порядка 10-15 тыс. т на территории области, порядка 20 тыс. т/год образуется на территории РФ, что составляет 500-900 тыс. т отходов эмалевого шликера, при продолжительности работы предприятий 25-35 лет. Количество данных отходов позволяет производить ОУБ до 250 тыс. т/год. Для фактической производительности предприятия объем производства ОУБ составляет 54 тыс. т/год

На основании предоставленной предприятием информации о расходах энергоносителей, а также затратах и стоимости исходного сырья в таблице 56 представлен расчет себестоимости окалиноуглеродных брикетов.

Таблица 56 – Себестоимость ОУБ (по состоянию на 2015 г.)

Компоненты	Содержание, %	Цена, руб./т	Стоимость, руб./т	
			Удельная, руб./т	С учетом треб. объема, млн руб.
Коксовая мелочь	9,52	6500	619,05	33,4
Натриевое жидкое стекло	4,76	7000	333,33	18,0
Прокатная окалина	78,10	—	—	—
Полиоксидный связующий компонент	7,62	—	—	—
Стоимость энергоносителей				
Электроэнергия, руб./кВт×ч		4,8	6,66	0,36
Природный газ, руб./м ³		12	1,17	0,06
Итого:			960,21	51,9

При объемах производства 54 тыс. т/год стоимость затрат на производство ОУБ в пересчете на ежемесячные затраты составляет 4,3 млн руб./месяц.

Стоимость шихтового материала аналогичного ОУБ – металлизированного окатыша по состоянию на 2015 г составляет 4000-6000 руб./т, стоимость чугунного лома 7000-10000 руб./т (по данным www.riarating.ru по состоянию на 01.2016 г.).

В таблице 57 приведена сравнительная стоимость 1 т железа получаемого при использовании различных шихтовых материалов.

Таблица 57 – Сравнительная стоимость извлеченного железа из различных шихтовых материалов

	Окатыши железорудные	ОУБ	Чугунный лом
Содержание железа, % масс	90-95	71-91	97-99
Стоимость шихтового материала, руб./т	4000-6000	960,2	7000-10000
Стоимость 1 т железа, руб./т	3600-5700	681,7-873,8	6790-9900

Проведенный экономический расчет показывает, что, за счет использования отходов при производстве окалиноуглеродных брикетов, имеет место быть существенное снижение себестоимости ОУБ – в 3,6 раза ниже себестоимости железорудных окатышей и в 7,2 раза ниже чугунного лома.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1 Проведенные на предприятии АО «ВМЗ «Красный Октябрь» балансовые плавки позволили снизить расход стального лома с 1109,47 кг/т слитка до 1049,23 кг/т слитка (на 5,74 %). Анализ результатов механических свойств проката марок сталь 65Г, сталь 35 и сталь 40, полученного из металла балансовых плавов, показал, что механические свойства материала удовлетворяют требованиям нормативной документации. На предприятии ОАО «Тракторная компания «ВГТЗ» в кислой индукционной печи вместимостью 400 кг использовали до 35 % ОУБ в составе шихты с получением чугуна. На предприятии ОАО «ПО «Баррикады» проводили плавку в ЭДСП вместимостью 12,5 т с использованием 11 % ОУБ в составе шихты, в результате чего получали слитки марки сталь 40Х, соответствующие ГОСТ 4543-71 по химическому составу и полностью удовлетворяющие требованиям предприятия.

2 На основании проведенных исследований и результатов промышленных плавов предложено использование в качестве восстановителя коксовой мелочи вместо электродного боя. Содержание восстановителя в количестве 10 % обеспечивает: до 79,4 % восстановленного железа после обжига 1200 °С; степень восстановления 90,95 % в токе водорода при температуре 1000 °С.

Проведенные промышленные плавки показали, что содержание полиоксидного связующего компонента в составе ОУБ в количестве 7-8 % обеспечивает удовлетворительную горячую прочность, содержание полиоксидного связующего компонента в количестве свыше 8 % снижает содержание в ОУБ оксидов железа и нецелесообразно.

По результатам расчета в окалиноуглеродном брикете, содержащем 8 % полиоксидного связующего компонента и 5 % натриевого жидкого стекла содержится ~1,34 % щелочей. При использовании ОУБ в качестве шихтового материала для доменного производства, при расходе брикетов до 200 кг/т чугуна, в доменный агрегат вносится щелочей 2,68 кг/т чугуна, что является допустимым их содержанием при проведении доменной плавки.

3 Впервые предложена технологическая схема производства окалиноуглеродных брикетов, позволяющая перерабатывать 44,3 тыс. т/год железосодержащих отходов и 4,32 тыс. т/год отходов эмалевого шликера, производительность которой составляет 10-12 т/час, что удовлетворяет требованиям АО «ВМК «Красный Октябрь» при объеме выпуска стали 30 тыс. т/месяц.

4 Проведенный экономический расчет показывает, что, за счет использования отходов при производстве окалиноуглеродных брикетов, имеет место быть существенное снижение себестоимости ОУБ – в 3,6 раза ниже себестоимости железорудных окатышей и в 7,2 раза ниже чугунного лома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Объем вновь образующихся на территории Волгоградской области различных типов окалина составляет: 50,05 тыс. т/год, пыли и шламов ЭДСП 23,3 тыс. т./год. Количество вновь образующихся отходов эмалевого шликера на предприятиях эмалевого производства РФ, по предварительным оценкам, составляет 20 тыс. т/год, что привело к накоплению 500-900 тыс. т отходов. Для решения проблемы накопления данных отходов предложено использование их в составе брикетируемого шихтового материала.

2 Отходы эмалевого шликера – полиоксидный связующий компонент $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ – впервые предложено использовать для производства брикетируемого шихтового материала, что потребовало проведения комплекса различных исследований как брикетируемых смесей, так и брикетируемого шихтового материала – окалиноуглеродного брикета.

3 В лабораторных условиях исследовали ОУБ оригинального состава, включающего металлургические отходы, прокатную окалину – в качестве железосодержащего материала, электродный бой – в качестве восстановителя, отходы эмалевого шликера – полиоксидный связующий компонент.

Проведены исследования агрегатного состояния полиоксидного связующего компонента. Полученные результаты показывают, что при нагреве образцов их расплавление происходит в температурном интервале 600-840 °С.

4 Исследование структуры ОУБ обожженных при температуре 800 °С показало, что в брикете формируется стекловидный каркас, обеспечивающий образование замкнутых микрообъемов площадью 4-25 мм (в пределах плоскости шлифов), включающий оксиды железа и восстановитель, что обеспечивает более интенсивное протекание процессов восстановления в брикете при его нагреве.

5 Эксперименты по определению восстановимости брикетов в токе водорода при 1000 °С показали, что степень восстановления образцов изготовленных с применением полиоксидного связующего компонента составляет 90,95 %, что

превышает степень восстановления брикетов изготовленных с применением портландцемента, составляющую 83,8 %.

6 Дериватографические исследования подтвердили увеличение степени восстановления брикетируемых смесей от 40,43 % до 43,0 % при содержании 10 % электродного боя, и от 62,3% до 71,1% при содержании 20 % электродного боя.

7 Физико-механические свойства ОУБ после обжига 800 °С, как показали исследования, существенно улучшаются, а именно: прочность на сжатие ОУБ после обжига возрастает в 4-5 раз по сравнению с их прочностью после сушки – от 11,3 МПа до 38,8 МПа; также при испытаниях на сбрасывание брикетов после обжига уменьшается количество мелкой фракции ≤ 5 мм в 2,5-3,0 раза.

8 Проведенные лабораторные и опытно-промышленные плавки в металлургических печах различного типа подтвердили возможность замены металлошихты окалиноуглеродными брикетами в количестве до 15 % по массе. Брикетты использовали при проведении балансовых плавов для выплавки качественных и легированных марок стали 35, 40, 65Г. Результаты испытаний полученной стали удовлетворительны по механическим свойствам, химическому составу и соответствуют ГОСТ.

9 Предложена оригинальная технологическая схема изготовления окалиноуглеродных брикетов производительностью 10-12 т/час, что позволит перерабатывать 44,3 тыс. т/год различных железосодержащих отходов (окалина, шламы ЭДСП) и 4,32 тыс. т/год отходов эмалевого шликера.

10 Проведены расчеты экономической эффективности применения ОУБ, которые показали, что использование отходов при производстве ОУБ дает существенное снижение себестоимости, которая составляет 960 руб./т, что в 3,6 раза ниже себестоимости окатышей и в 7,2 раза ниже себестоимости чугуна лома.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Информационные материалы. Новости металлургии // Электromеталлургия. – 2015. – №2. – С. 45
- 2 Металлург-инфо. События в цифрах и фактах // Металлург. – 2015. – № 12. – С. 97-100.
- 3 Информационные материалы. Новости металлургии // Электromеталлургия. – 2016. – №1. – С. 45
- 4 Юзов, О. В. Тенденции изменения производственных и экономических показателей металлургических и трубных предприятий России / О. В. Юзов, А. М. Седых, Т. М. Петракова // Сталь. – 2015. - № 7. – С. 67-73.
- 5 Кришер, Б. Российский рынок стали в кризисе / Б. Кришер // Черные металлы. – 2015. – №11. – С. 63-64.
- 6 Кудрин, В. А. Металлолом: проблема дефицита и рационального использования / В. А. Кудрин // Металлург. – 2007. – № 12. – С. 42-43.
- 7 Лисин, В. С. Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия / В. С. Лисин, Ю. С. Юсфин. – М. : Высшая школа, 1998. – 447 с.
- 8 Зоря, В. Н. Исследование минералогического состава и кристаллической структуры железосодержащих компонентов техногенных отходов металлургического комплекса / В. Н. Зоря, В. В. Коровушкин, А. А. Пермяков и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2015. – №5. – С. 359-366.
- 9 Аксельрод, Л. М. Экологические и иные проблемы переработки цинксодержащей пыли дуговых сталеплавильных печей / Л. М. Аксельрод, В. А. Мальцев, С. Г. Меламуд, А. П. Баранов // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2012. – № 7. – С. 91-95.
- 10 Доронин, И. Е. Термодинамическое исследование взаимодействия углерода с компонентами сталеплавильной пыли / И. Е. Доронин, А. Г. Свяжин// Металлург. – 2013. – № 1. – С. 52-57.

- 11 Равич, Б. М. Брикетирование в цветной и черной металлургии / Б. М. Равич. – М. : Металлургия, 1975. – 232 с.
- 12 Смирнов, Л. А. Переработка и использование техногенных отходов металлургического производства / Л. А. Смирнов, Л. И. Леонтьев. Ю. В. Сорокин // Труды Международного Конгресса «Фундаментальные основы технологии переработки и утилизации техногенных отходов» : сб. науч. тр. – Екатеринбург.: ООО «УИПЦ», 2012. – 552 с.
- 13 Леонтьев, Л. И. Техногенные отходы черной и цветной металлургии и проблемы окружающей среды / Л. И. Леонтьев, В. Г. Дюбанов // Экология и промышленность России. – 2011. - № 4. – С. 32-35.
- 14 Колесников, А. В. Особенности электрохимического извлечения цветных металлов в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы / А. В. Колесников, В. А. Бродский, А. М. Гайдукова, Е. С. Кондратьева // Технологическая платформа «Твердые полезные ископаемые»: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений : сб. докладов. – Екатеринбург : ИГД УрО РАН, 2013. – 1-2 октября. – С. 53-55.
- 15 Большина, Е. П. Экология металлургического производства: Курс лекций / Е. П. Большина. – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012. – 155 с.
- 16 Промышленная экология / под ред. В. В. Денисова – Ростов н/Д : Феникс ; М.: ИКЦ «МарТ», 2009 – 720 с.
- 17 Лотош, В. Е. Переработка отходов природопользования / В. Е. Лотош. – Екатеринбург : Полиграфист, 2007. – 503 с.
- 18 Кокорин, В. Н. Промышленный рециклинг техногенных отходов : учебное пособие / В. Н. Кокорин, А. А. Григорьев, М. В. Кокорин, О. В. Чемаева. – Ульяновск: УлГТУ. – 2005. – 42с.
- 19 Левин, Г. М. Защита водоемов от загрязнений сточными водами предприятий черной металлургии / Г. М. Левин. – М.: Металлургия. – 1978. – 216 с.

- 20 Емельянова, Е. С. Оценка возможности переработки сталеплавильной пыли в вагранках / Е. С. Емельянова, И. В. Буторина //Металлург. – 2010. – № 10. – С. 54-56.
- 21 Журавлев, В. В. Анализ существующих технологий переработки сталеплавильной цинксодержащей пыли и направления дальнейших исследований / В. В. Журавлев, В. А. Кобелев // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2012. – № 10. – С. 80-83.
- 22 Доронин, И. Е. Промышленные способы переработки сталеплавильной пыли / И. Е. Доронин, А. Г. Свяжин // Металлург. – 2010 – № 10. – С. 48-53.
- 23 Леонтьев, Л. И. Разработка технологии рециклинга цинксодержащих шламов / Л. И. Леонтьев, О. А. Теплов, В. Г. Дюбанов //Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2009. – № 9. – С. 69-72.
- 24 Тациенко, П. А. О совместном использовании отвальных шламов цветной и черной металлургии / П. А. Тациенко, В. А. Утков // Металлург. – 2008. – № 11. – С. 56-57.
- 25 Махортова, Ю. В. Источники образования и физико-химические свойства отходов прокатного производства / Ю. В. Махортова, А. С. Бондарь // Сборник научных трудов студентов физико-металлургического факультета ДонНТУ. – Донецк: ДонНТУ. – 2008.
- 26 Пат. 2241762 Российская Федерация, МПК⁷С21В5/00. Способ утилизации мелкой замасленной окалины / Лисин В. С. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Новолипецкий металлургический комбинат». – № 2003134041/02 ; заявл. 25.11.2003 ; опубл. 10.12.2004.
- 27 Леонтьев, В. Г. Технологическое обоснование организации переработки цинксодержащих шлаков в печах постоянного тока / В. Г. Леонтьев, В. А. Брюквин, В. Г. Дюбанов, В. Т. Бурцев // Бюллетень научно-технической

- и экономической информации «Черная металлургия». –2012. – № 10. – С. 84-88.
- 28 Сироткин, С. Н. Переработка железосодержащих отходов металлургического производства / С. Н. Сироткин, Н. Н. Хухарева [и др.] // Электromеталлургия. – 2010. – № 10. – С. 30-35.
- 29 Стовпченко, А. П. Процессы утилизации пыли сталеплавильного производства. Часть I. Высокопроизводительные промышленные процессы переработки пыли и других железосодержащих отходов / А. П. Стовпченко [и др.] // Электromеталлургия. – 2010. –№ 1. –С. 25-32.
- 30 Liebman, M. The current status of electric arc furnace dust recycling in North America / M. Liebman // Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials / The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). – Pittsburgh, 2000. – С. 237-251.
- 31 Козлов, П. А. Вельц-процесс / П. А. Козлов. – М.: Руда и металлы, 2002. – 164 с.
- 32 Shimizu, M. Rapid reduction and melting of carbon composite iron ore briquettes bonded by coal / M. Shimizu, T. Maeda, A. Kasai, Y. Matsui// METEC Congress 03:3 International Conference on Science and Technology of Ironmaking, Dusseldorf, 16-20 June 2003 / Proceedings – Dusseldorf: Stahlinst. VDEh. – 2003. – P. 408-412.
- 33 Курунов, И. Ф. Состояние и перспективы бездоменной металлургии железа / И. Ф. Курунов, Н. А. Савчук. – М. : ОАО «Черметинформация», 2002. – 198 с.
- 34 Черноусов, П. И. Анализ, учет и прогноз использования вторичных ресурсов железа в «обществе рециклинга» / П. И. Черноусов, А. С. Коротченко, А. В. Рябова // Металлург. – 2010. - № 3. – С. 36-41.
- 35 Ожогин, В. В. Рециклинг пылевидных отходов сталеплавильного производства // Технологии и производство.–2006.–№ 1. – С. 9-12.
- 36 Информационные материалы. Новости металлургии // Электromеталлургия. – 2015. – №12. – С. 42

- 37 Сойфер, В. М. Использование продуктов прямого восстановления железа в электросталеплавильных печах / В. М. Сойфер // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2007. – № 8. – С. 33-35.
- 38 Хассан, А. И. Анализ технологии выплавки стали с использованием в шихте металлизированных окатышей и НВИ с повышенным содержанием фосфора / А. И. Хассан, Г. И. Котельников, А. Е. Семин [и др.] // Черные металлы. – 2015. – №5. – С. 64-69.
- 39 Дорофеев, Г. А. Энергопотенциал углерода в оксидоугольных материалах и перспективы их применения в дуговых сталеплавильных печах / Г. А. Дорофеев // Металлург. – 2010. – № 7. – С. 28-32.
- 40 Дорофеев, Г. А. Энергоэффективность углеродсодержащих материалов в дуговых сталеплавильных печах и способы ее повышения / Г. А. Дорофеев // Металлург. – 2010. – № 4. – С. 56-60.
- 41 Тлеугабулов, С. М. Восстановительная плавка комплексного железорудного сырья / С. М. Тлеугабулов, С. Б. Абилов, Д. Х. Алтыбаева // Сталь. – 2015. – №5. – С. 20-24.
- 42 Дорофеев, Г. А. Перспективы применения синтетических композиционных материалов в электродуговых печах / Г. А. Дорофеев // Сталь. – 2015. – №10. – С. 13-16.
- 43 Пат. 2539890 Российская Федерация, МПК C21C5/52. Способ выплавки стали в электродуговой печи / Дорофеев Г. А [и др.] ; опубл. 27.01.2015.
- 44 Голов, Г. В. Подготовка и использование мелкодисперсных техногенных отходов на нижнетагильском металлургическом комбинате / Г. В. Голов, А. А. Тяжельников // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2007 – № 10. – С. 67-68.
- 45 Чмырков, К. Ф. Режим использования в конвертерном производстве стали оксидосодержащих брикетов / К. Ф. Чмырков, Б. М. Бойченко // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2011. – № 6. – С. 36-39.

- 46 Курунов И. Ф. Исследование металлургических свойств брикетов из техногенного и природного сырья и оценка эффективности их применения в доменной плавке / И. Ф. Курунов, Э. М. Щеглов, В. Л. Емельянов [и др.] // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2008. – № 1. – С. 8-16.
- 47 Курунов, И. Ф. Опыт промывки горна доменных печей брикетами из окалины / И. Ф. Курунов, Э. М. Щеглов [и др.] // Металлург. – 2007. - № 6 – С. 36-39.
- 48 Бычков, С. В. Опыт утилизации железосодержащих отходов металлургического комплекса методом брикетирования /С. В. Бычков, А. И. Лякса // Материалы VI Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» : сб. науч. тр. – Харьков : ЭкоИнформ, 2009. – 8-9 апреля.– С. 69-72.
- 49 Агеев, Е. Е. Оксидоуглеродные брикеты упрощают решение технологических, экологических и экономических проблем при производстве чугуна и стали / Е. Е. Агеев [и др.] // VIII Конгресс сталеплавателей. Выпуск № 8. : тез. докл. – Нижний Тагил, 2004. – 18-22 октября. – С. 337-339.
- 50 Гоник, И. Л. Оксидоуглеродный брикет – современный способ переработки железосодержащих металлургических отходов / И. Л. Гоник, Н. А. Зюбан, Н. А. Новицкий // Труды международного конгресса "Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов" (ТЕХНОГЕН – 2012), посвящ. 80-летию науки Урала, 13-15 июня 2012 г. / Ин-т металлургии УрО РАН [и др.]. – Екатеринбург, 2012. - С. 259-261.
- 51 Журавлев, Ф. М. Новые виды окучкованного железорудного сырья для доменной плавки с улучшенными металлургическими характеристиками / Ф. М. Журавлев, В. П. Лялюк, Д. А. Кассим [и др.] // Сталь. – 2015. – №4. – С. 6-11.
- 52 Бычков, С. В. Комплексная утилизация железосодержащих мелкофракционных отходов в условиях действующего металлургического завода / С. В. Бычков // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2009. – № 8. – С. 59-62.

- 53 Котенев, В. И. Железо-флюсо-углеродосодержащие брикеты - Новая композиционная шихта для металлургических переделов / В. И. Котенев, Е. Ю. Барсукова [и др.] // Металл. – 2003. - № 11-12. – С. 47-48.
- 54 Курунов, И. Ф. Жесткая вакуумная экструзия Steele– перспективный способ окускования металлургического сырья и отходов / И. Ф. Курунов, А. М. Бижанов //Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2012. – № 4. – С. 46-49.
- 55 Бижанов, А. М. Опыт применения брикетов экструзии (Брэксов) для выплавки ферросиликомарганца / А. М. Бижанов, Г. С. Подгородецкий[и др.] // Металлург – 2013. - № 2. – С. 44-49.
- 56 Бабанин, В. И. Разработка и внедрение новой технологии брикетирования мелкофракционных материалов с жидким стеклом / В. И. Бабанин, А. Я. Еремин, Г. Н. Бездежский // Металлург. – 2007. – № 1. – С. 68-71.
- 57 ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия. – Введ. 1982-01-01. – М.: ИПК : Стандартинформ, 2005. – 15 с. – (Межгосударственный стандарт).
- 58 Токовой, О. К. Изготовление, исследование и применение брикетированных ферросплавов для раскисления стали / О. К. Токовой, В. И. Хяккинен, А. И. Зорин [и др.] // Металлург. – 2015. - №1. – С. 56-59.
- 59 Ожогин, В. В. Основы теории и технологии брикетирования измельченного металлургического сырья: монография / В. В. Ожогин. – Мариуполь: ПГТУ, 2010. – 442 с.
- 60 Бижанов, А. М. Поведение брикетов экструзии (брэксов) в реакторах мидрекс. Часть I /А. М. Бижанов, И. Ф. Курунов, Э. Х. Уакиль // Металлург. – 2015. - №4. – С. 16-20.
- 61 Свинороев, Ю. А. Способы повышения прочности лигносульфонатных связующих / Ю. А. Свинороев // Литейное производство. – 2015. - №6. – С. 12-14.

- 62 Линчевский, Б.В. Техника металлургического эксперимента :учебник для вузов / Б. В. Линчевский – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1992. – 240 с.
- 63 ТУ 1911-109-73-2000. Бой графитированный. Технические условия.
- 64 Феоктистов, А. В. Термогравиметрический анализ изменения параметров литейного кокса и антрацита / А. В. Феоктистов, Н. Ф. Якушевич, В. М. Страхов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2015. - №11. – С. 837-845.
- 65 Ульева, Г. А. О восстановительной способности различных видов кокса / Г. А. Ульева, В. А. Ким // Электрометаллургия. – 2015. - №4. – С. 25-27.
- 66 Корнеев, В. И. Жидкое и растворимое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
- 67 Фирстов, А. П. Макро- и микроструктура отверждаемого жидкого стекла / А. П. Фирстов // Литейщик России. – 2015. - №7. – С. 15-20.
- 68 Булгаков, В. Г. Исследование процессов науглероживания восстановленного железа в брикетах / В. Г. Булгаков, Л. Н. Бурминская, Г. В. Булгаков // Известия вузов. Черная металлургия. – 1997. – № 9. – С. 12-15.
- 69 Петцольд, А. Эмаль и эмалирование. Справочник / А. Петцольд, Г. Пешманн. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.
- 70 Агеев, Е. Е. Поведение оксидо-угольных брикетов при электроплавке стали / Е. Е. Агеев, Г. Н. Еланский [и др.] // Сталь. – 1999. – № 3. –С. 16-19.
- 71 Арисова В. Н. Лабораторный практикум по материаловедению : учеб. пособие / В. Н. Арисова [и др.]. – Волгоград : ВолгГТУ, 2012. – 112 с.
- 72 ГОСТ 18895-97.Сталь.Метод фотоэлектрического спектрального анализа. – Введ. 1998-01-01. – М.: ИПК : Издательство стандартов, 2002. – 12 с. – (Межгосударственный стандарт).
- 73 Уэндлант, У. Термические методы анализа / У. Уэндлант. – М. : Мир, 1978. – 526 с.

- 74 Термография: Методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / Сост. Л. Н. Пименова. – Томск : Изд-во Томского архитектурно-строительного университета, 2005 – 19 с.
- 75 ГОСТ 21289-75. Брикеты угольные. Методы определения механической прочности. Введ. 01.07.1977. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. – 5 с. – (Межгосударственный стандарт).
- 76 ГОСТ 21290-75. Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения. – Введ. 01.07.1977. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1985. – 3 с. – (Межгосударственный стандарт).
- 77 ГОСТ 25471-82. Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения прочности на сбрасывание. – Введ. 01.07.1983. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2004. – 4 с. – (Межгосударственный стандарт).
- 78 Metallurgia чугуна : учебник / Е. Ф. Вегман [и др.]. – М. : Metallurgia, 1989. – 512 с.
- 79 Юсфин, Ю. С. Подготовка руд к плавке и металлургия чугуна. Лабораторный практикум / Ю. С. Юсфин, И. Ф. Курунов [и др.]. – М.: МИСиС, 1983. – 135 с.
- 80 Гоник, И. Л. Исследование влияния многокомпонентного связующего на основе SiO_2 на процессы восстановления железа в оксидоуглеродном брикете / И. Л. Гоник, О. П. Бондарева, Н. А. Новицкий, В. А. Соловьев // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – № 6 (109). – С. 49-51.
- 81 Официальный сайт компании Outotec <http://www.outotec.com/>
- 82 Лавров, Н. В. Физико-химические основы горения и газификации топлива / Н. В. Лавров. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 289 с.
- 83 Юсфин, Ю. С. Металлургия железа / Ю. С. Юсфин, Н. Ф. Пашков. – М.: Академкнига, 2007. – 464 с.
- 84 Ахметов, А. Б. Восстановление железа из железоуглеродистых брикетов при плавке стали в дуговых электропечах / А. Б. Ахметов [и др.] // Сталь. – 2007. – № 8. – С. 39-42.

- 85 Осипов, В. А. Новая технология брикетирования металлургических отходов / В. А. Осипов [и др.] // Сталь. – 2006. – №3. – С. 88-89.
- 86 Гридасов, В. П. Поведение щелочей в доменных печах / В. П. Гридасов, Г. Н. Логачев [и др.] // Металлург. – 2015. – №9. – С. 28-31.
- 87 Гоник, И. Л. Использование замасленной окалины для производства брикетированного шихтового материала / И.Л. Гоник, Н.А. Новицкий, В.А. Соловьев // Черные металлы. - 2013. - № 7. - С. 20-23.
- 88 Пат. 2493271 Российская Федерация, МПК C22B1/24.Брикет для производства чугуна и стали /Гоник И. Л., Зюбан Н. А., Новицкий Н. А. ; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет. – №2012120952/02 ; заявл. 22.05.2012; опубл. 20.09.2013.
- 89 Швагерус, П. В. Инвестиционные природоохранные программы в региональном природопользовании / П. В. Швагерус. – М.: НИА-Природа, ВО РЭА, 2005. – 138 с.
- 90 Коростелев, А. Б. Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии / А. Б. Коростелев // Металлург. – 2007. – № 1. – С. 72-74.
- 91 Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году». – М. : [б. и.], 2013, 04 февр. – 316 с.
- 92 Переработка и использования отходов [Электронный ресурс] : Вэб-узел компании ООО «Теплофизика». – Красноярск, [2010]. – Режим доступа : <http://teplofizika.ru/>.
- 93 Баранов, А. П. Переработка цинксодержащих пылей электросталеплавильного производства в ООО «Урал-рециклинг» / А. П. Баранов, Л. М. Аксельрод, И. Б. Федосов [и др.] // Сб. докладов конференции«МЕТАЛЛУРГИЯ-ИНТЕХЭКО2011» : сб. науч. тр.– М.: ООО «ИНТЕХЭКО», 2011. – 29-30 марта. –С. 136-139.
- 94 Котенев, В. И. Доменная печь в каждом брикете / В. И. Котенев, А. А. Китаев, Е. Ю. Барсукова // Труды VII Международного Конгресса доменщиков. Москва-Череповец. 9-12 сентября 2002 г. : тезисы докл. / ОАО «Северсталь» – М., 2002. – С. 48-56.

- 95 Лисин, В. С. Исследование процесса образования и состава конвертерных шламов / В. С. Лисин, В. Н. Скороходов, В. Г. Мизин [и др.] // Сталь. – 2003. – № 11. – С. 106-110.
- 96 Коршиков, Г. В. Поведение цинка при спекании доменного и конвертерного шламов с концентратами КМА / Г. В. Коршиков, С. Л. Зевин, В. В. Греков [и др.] // Сталь. – 2003. – № 5. – С. 2-6.
- 97 Вегман, Е. Ф. Теоретические проблемы металлургии чугуна / Е. Ф. Вегман, В. О. Чургель. – М. : Машиностроение, 2000. – 348 с.
- 98 Кудрин, В. А. Теория и технология производства стали : учебник / В. А. Кудрин. – М. : Мир, 2003. – 528 с.
- 99 Большаков, В. И. Переработка брикетированием отходов горно-металлургического комплекса / В. И. Большаков, В. А. Носков // Международный научно-практический семинар «Пути решения экологических проблем горно-металлургической отрасли стран СНГ» : сб. науч. тр. – Мариуполь : ПГТУ, 2002. – 5-7 сентября. – С. 142-148.
- 100 McClelland. FASTMET: Proven process for steel mill waste recovery. 85-th Steelmaking and 61-th Ironmaking Conference Proceedings. March 10-13, 2002 Nashville, Tennessee, USA, P. 629-640.
- 101 Курунов, И. Ф. Прямое получение железа и бездоменная металлургия чугуна в XXI веке / И. Ф. Курунов // Металлург. – 2010. – № 6. – С. 27-32.
- 102 Степин Г. М. Проблемы цинка в доменном производстве России и пути их решения / Г. М. Степин, Л. С. Мкртчян // Металлург. – 2004. – № 10. – С. 39-42.
- 103 Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году» / М. : МПР, 2012. – 351 с.
- 104 Катунин, В. В. Развитие электросталеплавильного производства и его сырьевой базы / В. В. Катунин, В. Г. Антипин // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2009. – № 9. – С. 5-13.

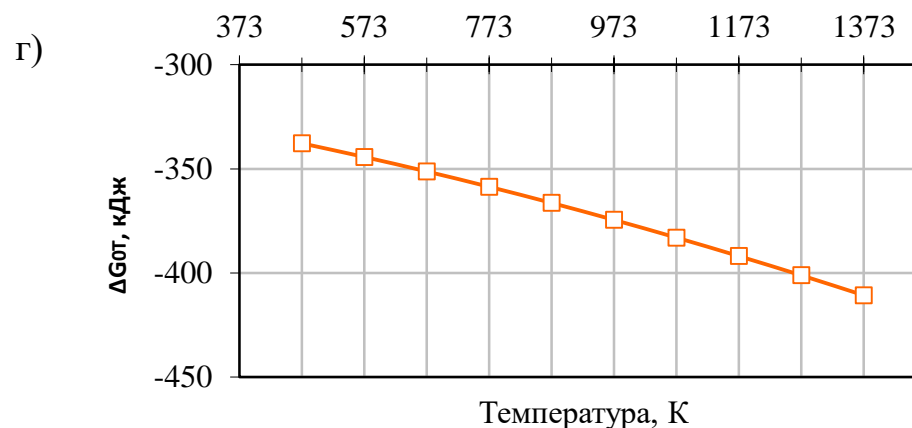
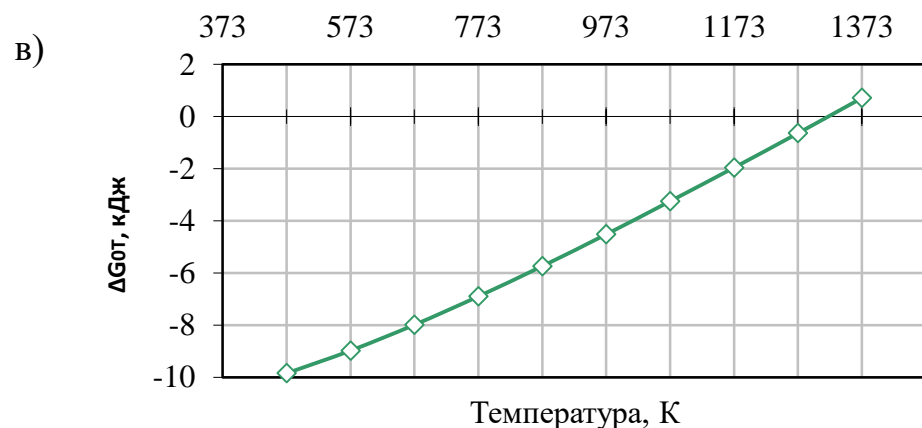
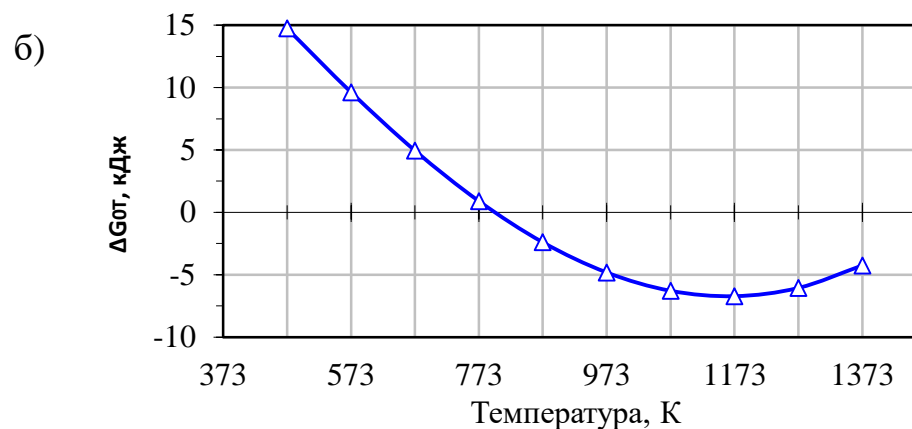
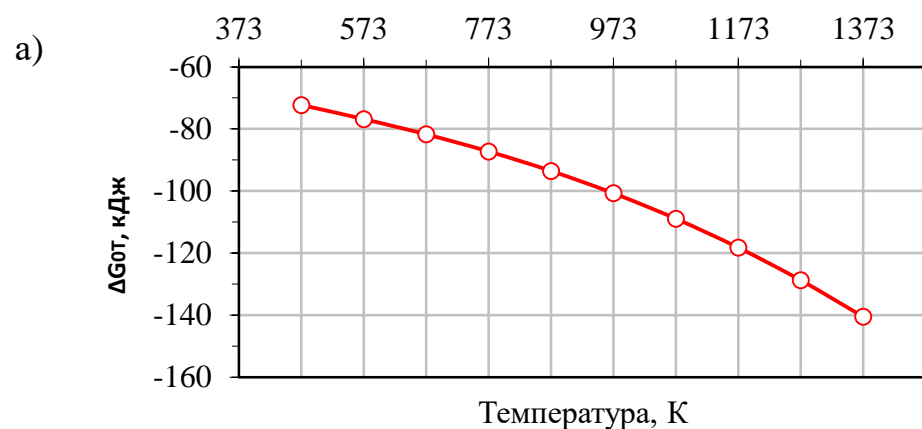
- 105 Котенев, В. И. Новая технология получения комплексного металлургического сырья из железо- и углеродсодержащих отходов : доклад / В. И. Котенев, Е. Ю. Барсукова, И. Ф. Курунов. – Тула : ООО «ЭкоМашГео», 2004. – 17-19 октября. – 48 с.
- 106 Морозов, А. Н. Современное производство стали в дуговых печах / А. Н. Морозов. – Челябинск : Металлургия, 1987. – 175 с.
- 107 Пат. 2493271 Российская Федерация, МПК C22B1/24. Брикет для производства чугуна и стали / Гоник И. Л., Зюбан Н. А., Новицкий Н. А. ; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет. – №2012120952/02 ; заявл. 22.05.2012; опубл. 20.09.2013.
- 108 Булгаков, В. Г. Оптимизация состава и технологии производства брикетов из прокатной окалины / В. Г. Булгаков, Ю. А. Бондарев // Известия вузов. Черная металлургия. – 1995. – №11. – С.13-14.
- 109 Гоник, И. Л. Особенности применения брикетируемых железосодержащих отходов / И. Л. Гоник, В. П. Лемякин, Н. А. Новицкий // Металлург. – 2011. – № 6. – С. 36-38.
- 110 Курунов, И. Ф. Металлургические свойства брэксов / И. Ф. Курунов, А. М. Бижанов [и др.] // Металлург. – 2012. – № 6. – С. 44-48.
- 111 Гоник, И. Л. Технологические свойства оксидоуглеродных брикетов с комплексным связующим / И. Л. Гоник, О. П. Бондарева [и др.] // Металлург. – 2012. – № 8. – С. 35-38.
- 112 Котенев, В. И. Брикеты из мелкодисперсных отходов металлургического и коксохимического производства – экономически выгодная замена традиционной шихты металлургических переделов / В. И. Котенев // Металлург. – 2002. – № 10. – С. 19-22.
- 113 Краснов, К. С. Физическая химия / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.] – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
- 114 Морачевский, А. Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.

- 115 Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
- 116 Ludwig von Bogdandy. Die Reduktion der Eisenerze. Wissenschaftliche Grundlagen und technische Durchführung / Ludwig von Bogdandy, Hans-Jurgen Engell. - Dusseldorf, Berlin, Heidelberg, New York: Verlag Stahleisen mbH, Springer-Verlag, 1967. – 520 с.
- 117 Гоник, И. Л. Исследование термодинамики металлизации оксидоуглеродного брикета в условиях технологического обжига / И. Л. Гоник, Н. А. Новицкий, А. Г. Тюпина // Изв. вузов. Черная металлургия. - 2012. - № 12. - С. 16-18.
- 118 Шварцман, Л. А. Начала физической химии для металлургов / Л. А. Шварцман, А. А. Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1991. – 208 с.
- 119 Рыжонков, Д. И. Теория металлургических процессов: учебник / Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В.В. Яковлев [и др.]. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
- 120 ГОСТ 2787-75. Металлы черные вторичные. Общие технические условия. – Введ. 1977-07-01. – М.: ИПК : Изд-во стандартов, 2002. – 53 с. – (Межгосударственный стандарт).
- 121 ТУ 0320-002-55978394-2001. Брикет углеродожелезосодержащий для металлургического передела.
- 122 ТУ 0780-001-55978394-2001. Брикет железоуглеродосодержащий для металлургического передела.
- 123 ТУ 032090-005-43058211-2007. Брикет доменные. – Введ. 2007-12-11.– Пермь : ООО «КАРБОНА-Проминтех», 2007. – 7 с.
- 124 ТУ 0761-004-43058211-2005. Брикет литейные из мелочи доменного кокса. – Введ. 2005-01-01.– Пермь : ООО «КАРБОНА-Проминтех», 2007. – 7 с.
- 125 ТУ 32090-004-43058211-2009. Брикет промывочные. – Введ. 2009-03-01.– Пермь : ООО «КАРБОНА-Проминтех», 2007. – 7 с.
- 126 ТУ 032090-022-43058211-2007. Брикет углеродный. – Введ. 2007-12-11.– Пермь : ООО «КАРБОНА-Проминтех», 2007. – 7 с.

- 127 Пат. 2083681 Российская Федерация, МПК⁶ C21C5/06, C22B1/24, C22B1/242. Брикет для производства чугуна и стали / Агеев Е. Е. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет. – № 94025978/02 ; заявл. 12.07.1994 ; опубл. 10.07.1997.
- 128 Карабасов, Ю. С. Физико-химия восстановления железа из оксидов / Ю. С. Карабасов, В. М. Чижикова. – М.: Металлургия, 1986. – 200 с.
- 129 Металловедение и термическая обработка стали. В 3 т. Т. 1. Методы испытаний и исследования : справочник / под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1983 – 352 с.
- 130 Булгаков, В. Г. Исследование минералогического состава окалино-углеродных брикетов в процессе восстановления / В. Г. Булгаков, Г. В. Булгаков // Известия вузов. Черная металлургия. – 1998. – № 7. – С. 16-19.
- 131 Казанцев, Е. И. Промышленные печи : справочник / Е. И. Казанцев. – М.: Металлургия, 1975. – 367 с.
- 132 Бондарев, Ю. А. Изменения в составе и структуре стали, выплавленной с применением компактированных оксидно-углеродных шихтовых материалов / Ю. А. Бондарев, Д. Г. Романенко, И. Л. Гоник, В. Ф. Петрова // Металловедение и прочность материалов: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2001. – С. 44-47.
- 133 Справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой – 9-е изд. – СПб.: Специальная литература, 1999 – 232 с.
- 134 Смитлз, К. Дж. Металлы. Справочник. Пер. с англ. / под ред. С. Г. Глазунова. – М.: Металлургия, 1980 – 447 с.
- 135 Булгаков, В. Г. Исследование процессов науглероживания восстановленного железа в брикетах / В. Г. Булгаков, Л. Н. Бурминская, Г. В. Булгаков // Известия вузов. Черная металлургия. – 1997. – №9. – С. 12-15.
- 136 Дигонский, С. В. Карботермическое восстановлении оксидного сырья в неравновесных химических системах / С. В. Дигонский // Технология металлов. – 2008. – №8. – С. 3-8.

- 137 Юсфин, Ю. С. Промышленность и окружающая среда : Учебник / Ю. С. Юсфин, Л. И. Леонтьев, П. И. Черноусов. – М.: Академкнига, 2002 – 468 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Графические зависимости термодинамических функций реакций восстановления от температуры

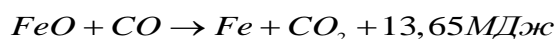
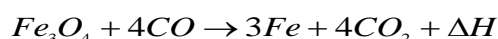
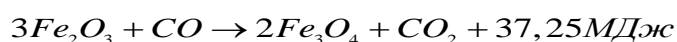


а – $3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$; б – $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$; в – $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$; г – $Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$

Рисунок 29 – Зависимость изменения свободной энергии Гиббса от температуры для реакций восстановления железа

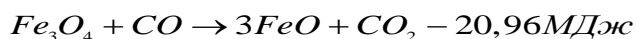
Термодинамический расчет реакций восстановления оксидов железа и реакции газификации углерода, протекающих в брикете при восстановлении позволил установить температурный интервал, в котором они протекают. Это определяется с помощью температурных зависимостей энергии Гиббса, представленных на рисунках 29 – 30. Температурный интервал для определения свободной энергии обусловлен необходимостью выбора оптимальной температуры обжига.

Для реакций:



значения изменения свободной энергии Гиббса отрицательны ($\Delta G_T^0 < 0$) в интервале температур 473÷1373 К (200-1100 °С), следовательно самопроизвольное протекание данных реакций в прямом направлении возможно при температурах ≥ 200 °С.

Значения изменения свободной энергии Гиббса реакции



отрицательны в интервале температур 773÷1373 К (500-1100 °С), следовательно самопроизвольное протекание реакции восстановления смешанного оксида железа в прямом направлении возможно при температурах ≥ 500 °С.

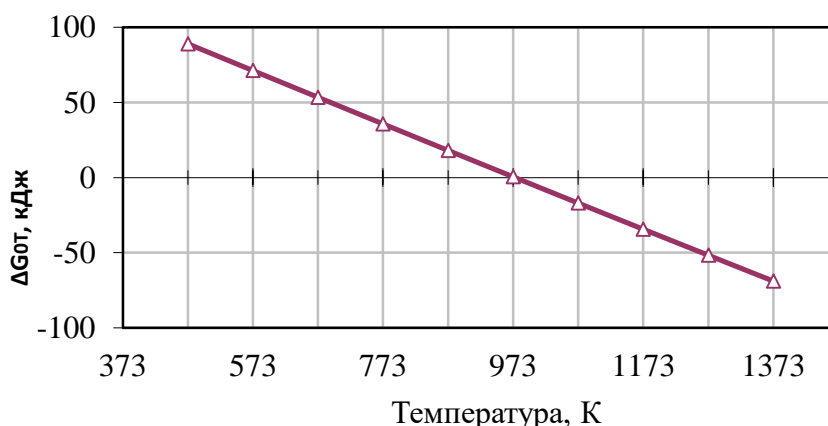


Рисунок 30 – Зависимость изменения свободной энергии Гиббса от температуры для реакции $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

Значения изменения свободной энергии Гиббса реакции



Отрицательны в интервале температур $973 \div 1373 \text{ К}$ ($700\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$), следовательно самопроизвольное протекание данной реакции в прямом направлении возможно при температурах $\geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Интерфейс, назначение и последовательность расчета с помощью программного обеспечения Outotec HSC Chemistry

Для проведения расчетов в программе HSC Chemistry используется единая база термодинамических величин, включающая данные по энтальпии, энтропии и теплоемкости для свыше 25000 химических соединений. На рисунке представлено главное окно программы.

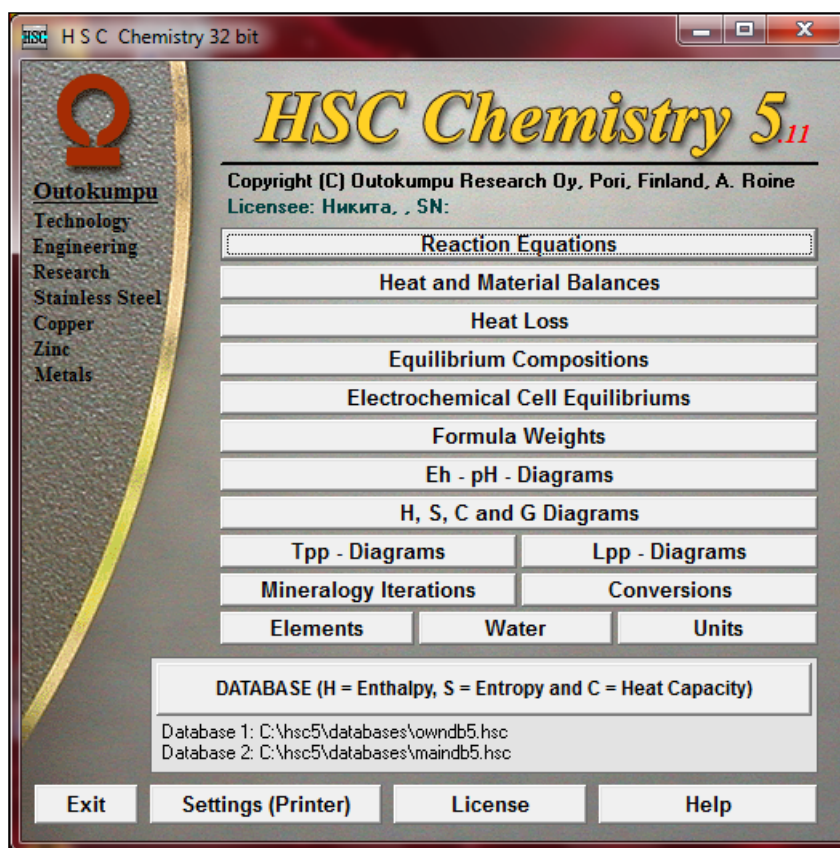


Рисунок 31 – Главное окно программы

Программа HSC предназначена для выполнения традиционных термодинамических расчетов на персональных компьютерах, имеет обширный диапазон применения в рамках научно-образовательных программ, промышленности и исследовательской деятельности.

HSC Chemistry позволяет проводить эффективные вычислительные расчеты для изучения влияния различных термодинамических условий на равновесную систему. Определяющими условиями для проведения автоматизированного расчета являются – исходные компоненты системы, диапазон и шаг измерения температуры. Конечные данные – количество получаемых продуктов реакции, ее направленность, условия протекания и термодинамические характеристики. На рисунке 32 показано окно ввода исходных параметров для проведения вычислений.

The screenshot shows the 'HSC Reaction Equations' window. At the top, there is a text field for the 'Reaction Equation or Chemical Formula:' containing the balanced equation: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO(g)} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2\text{(g)}$. Below this, the 'Temperature:' section has three input fields: 'From' (873.150), 'To' (1273.150), and 'Step' (100.000), followed by a unit selector set to 'K'. The bottom section contains four groups of settings: 'Temperature Units' with radio buttons for Celsius and Kelvins (Kelvins is selected); 'Energy Units' with radio buttons for Calories and Joules (Joules is selected); 'Format of Results' with radio buttons for Normal and Delta (Normal is selected); and checkboxes for 'Collect to Sheet' (unchecked), 'Show Transitions' (checked), and 'Criss-Cobble' (checked). At the very bottom, there are four buttons: 'Help', 'Exit', 'File Open HSC 2 File' (with a sub-button 'File Open ...'), and 'Balance Equation' (with a sub-button '1'). To the right of these is a 'Peep Database' button and a 'Calculate' button.

Рисунок 32– Ввод начальных параметров и формулы химической реакции

Программа имеет уникальные алгоритмы, позволяющие проводить расчеты теплового и материального баланса химических процессов намного быстрее, чем с любым другим методом вычисления.

Последовательность ввода и вывода результатов термодинамического расчета показана на рисунках 33 и 34.

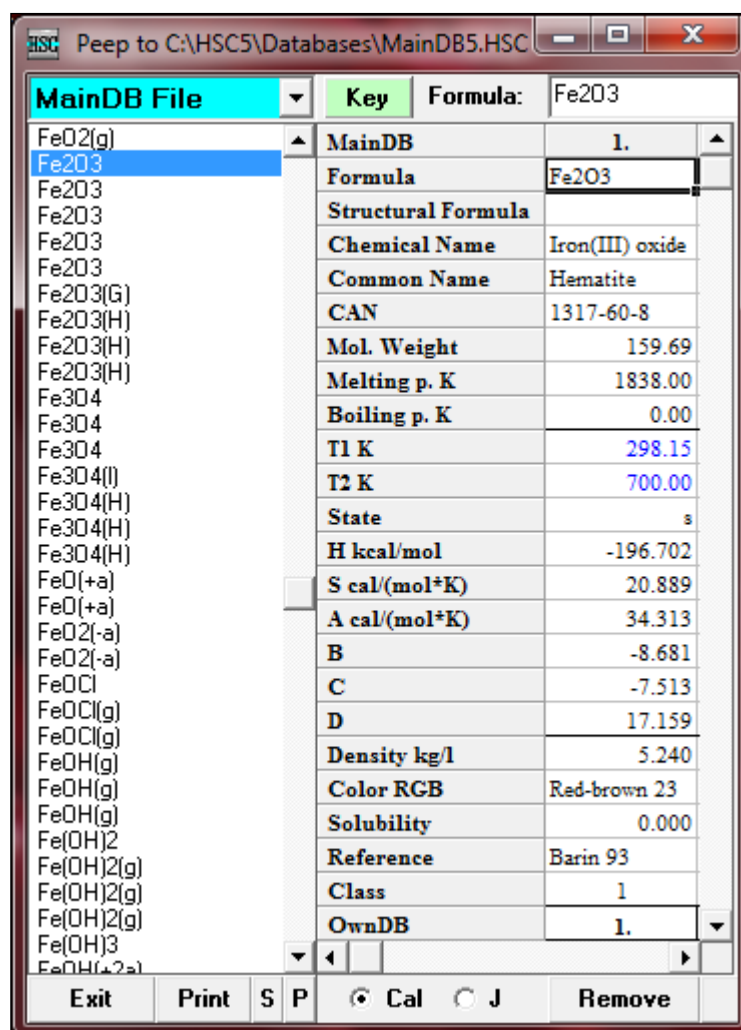


Рисунок 33 – Выбор исходных веществ и продуктов реакции с помощью базы данных программы

Fe2O3 + 3CO(g) = 2Fe + 3CO2(g)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
600.000	-9.613	-3.036	-6.962	5.532E+001	1.743
700.000	-9.974	-3.431	-6.635	3.092E+001	1.490
800.000	-9.319	-2.792	-6.323	1.940E+001	1.288
900.000	-8.988	-2.495	-6.061	1.346E+001	1.129
1000.000	-8.599	-2.163	-5.845	1.008E+001	1.003
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Fe2O3	159.692	65.522	1.000	159.692	30.476 ml
CO(g)	28.010	34.478	3.000	84.031	67.241 l
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Fe	55.847	45.828	2.000	111.694	14.210 ml
CO2(g)	44.010	54.172	3.000	132.029	67.241 l

Рисунок 34– Результаты расчета программы HSC Chemistry

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Результаты химического анализа структурных составляющих образца ОУБ после высокотемпературного обжига

Микроскоп Versa 3D Dual Beam позволяет определять химический состав – процент по массе и атомную концентрацию химических элементов по структуре исследуемого объекта. В результате соотношение химических элементов может быть представлено как в виде таблиц, так и графически.

На рисунке 35 представлен пример графического представления результатов анализа химического состава по структуре исследуемого образца.

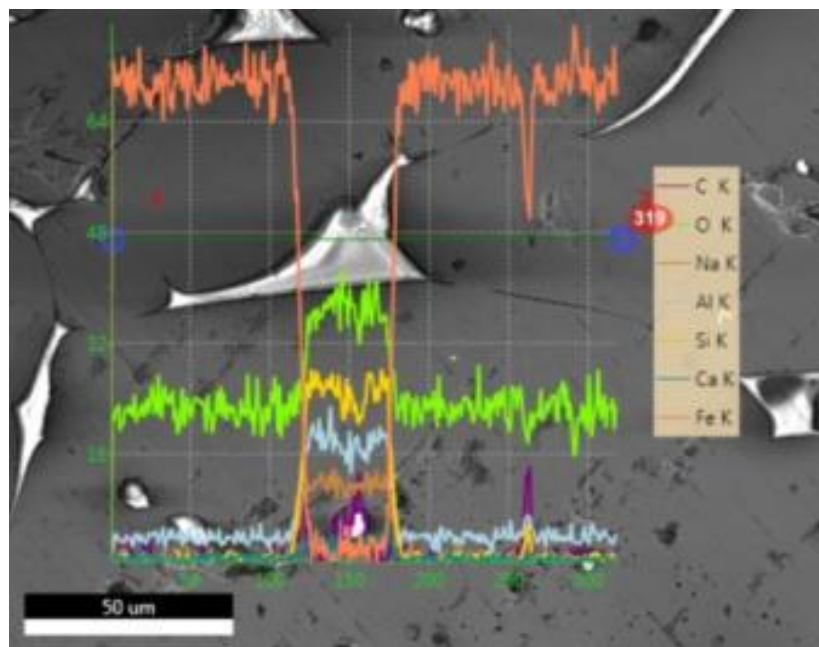


Рисунок 35 – Графическое представление результатов анализа химического состава структурных составляющих ОУБ с помощью Versa 3D Dual Beam, $\times 600\times 3$

Для проведения анализа на микроструктуре образца, в заданном масштабе, указанном в левой нижней части дисплея, проводится секущая (ограничена синими точками). На каждом участке секущей определяется наличие выбранных химических элементов. Их содержание (в % масс.) отображается в виде графиков, каждый из которых имеет определенный цвет и соответствует определенному химическому элементу.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Акт проведения опытных плавов

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
Компания «ИнТехСервис»



В. П. Воробьев

02 20.12 г.

АКТ

проведения опытных плавов с применением окалиноуглеродных
брикетов в качестве шихты

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор Воробьев В. П. , зам.главного металлурга по технологической подготовке производства Зайцева Л.И. (ООО Компания «ИнТехСервис»), заведующий кафедрой «Технология материалов», проф. Зюбан Н. А., доцент кафедры «Технология материалов» Гоник И. Л., аспирант кафедры «Технология материалов» Новицкий Н. А. (ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет») составили настоящий акт в том, что 31 января 2012 г. в соответствии с обращением генерального директора ООО Компания «ИнТехСервис» (письмо исх. № 011-137 от 05 июля 2011 года) была изготовлены окалиноуглеродные брикеты (ОУБ) из материалов предоставленных предприятием и проведены опытные плавки с их использованием.

Цель работы: оценка эффективности замены чугунного лома окалиноуглеродными брикетами (ОУБ) при выплавке литейного чугуна в индукционных печах.

Опытные плавки проведены в индукционной печи ИПП-25. Количество ОУБ в каждой плавке составляло 9,1 % от массы шихты, остальное – стальной лом.

Средняя продолжительность плавки 30 минут. Выход годного составил 95-97 %. Из полученного металла были отлиты в земляную форму цилиндрические пробы для проведения химического анализа.

Результаты плавки представлены в Приложении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Плавки с применением ОУБ показали возможность замены чушкового чугуна брикетами.

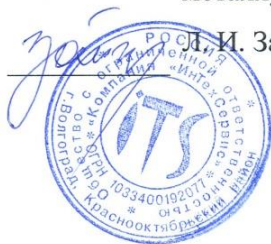
2. Полученный при плавках чугун имеет низкое содержание серы и фосфора, по химическому составу аналогичен марке чугуна СЧ15 ГОСТ 1412-85 (см. *примечание).

Приложение: Сведения о химическом составе шихты и металла опытных плавки – 1 стр.

От ООО «Компания
«ИнТехСервис»

Зам. главного
металлурга по ТПП

И. И. Зайцева



От Волгоградского государственного
технического университета

Зав. кафедрой
«Технология материалов»

Н. А. Зюбан

Доцент кафедры

«Технология материалов»

И. Л. Гоник

Аспирант кафедры

«Технология материалов»

Н. А. Новицкий

Таблица 1 – Химический состав металлошихты
Сталь 40 ГОСТ 1050-88

Содержание компонентов, %				
C	Mn	Si	P	S
0,41	0,45	0,35	0,033	0,039

№ пробы	Химический состав расплава				
	C	Mn	Si	P	S
1	3,33	0,97	0,78	0,054	0,050
2	3,70	0,83	—	0,056	0,046
1	3,14	—	—	—	0,077
2	3,30	0,90	0,45	—	0,075

Массовая доля элементов, %				
C	Mn	Si	P	S
3,5-3,7	0,5-0,8	2,2-2,6	≤ 0,3	≤ 0,15



ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Основные публикации по теме диссертационной работы

- 1 Гоник, И.Л. Features of the use of briquetted iron-bearing wastes / И.Л. Гоник, В.П. Лемякин, Н.А. Новицкий // Metallurgist. - 2011. - Vol. 55, № 5-6. - С. 397-400. - Англ.
- 2 Processing properties of oxide-carbon briquettes with a complex binder / И.Л. Гоник, О.П. Бондарева, Н.А. Новицкий, А.Г. Тюпина // Metallurgist. - 2012. - Vol. 56, No. 7–8 (November). - С. 570-574. - Англ.
- 3 Пат. 2493271 Российская Федерация, МПК C22B1/24.Брикет для производства чугуна и стали /Гоник И. Л., Зюбан Н. А., Новицкий Н. А. ; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет. – №2012120952/02 ; заявл. 22.05.2012; опубл. 20.09.2013.
- 4 Гоник, И.Л. Использование замасленной окалины для производства брикетированного шихтового материала / И.Л. Гоник, Н.А. Новицкий, В.А. Соловьев // Черные металлы. - 2013. - № 7. - С. 20-23.
- 5 Исследование влияния многокомпонентного связующего на основе SiO_2 на процессы восстановления железа в оксидоуглеродном брикете / И.Л. Гоник, О.П. Бондарева, Н.А. Новицкий, В.А. Соловьев // Известия ВолгГТУ. Серия "Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении". Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2013. - № 6 (109). - С. 49-51.
- 6 Исследование макро- и микроструктуры оксидоуглеродных брикетов после восстановительного обжига / И.Л. Гоник, О.П. Бондарева, Н.А. Новицкий, А.Г. Тюпина // Изв. ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 6 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2012. - № 9 (96). - С. 76-78.
- 7 Гоник, И.Л. Исследование термодинамики металлизации оксидоуглеродного брикета в условиях технологического обжига / И.Л. Гоник, Н.А. Новицкий, А.Г. Тюпина // Изв. вузов. Черная металлургия. - 2012. - № 12. - С. 16-18.

- 8 Оксидоуглеродные брикеты из отходов металлургического производства / И.Л. Гоник, В.П. Лемякин, О.П. Бондарева, Н.А. Новицкий, А.Г. Тюпина // Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения : сб. науч. тр. междунар. конф. с элементами науч. школы для молодежи (г. Москва, 8-13 нояб. 2010 г.) / Национальный исследовательский технологический ун-т "МИСиС". - М., 2010. - С. 96-100.
- 9 Гоник, И.Л. Оксидоуглеродный брикет – современный способ переработки железосодержащих металлургических отходов / И.Л. Гоник, Н.А. Зюбан, Н.А. Новицкий // Труды международного конгресса "Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов" (ТЕХНОГЕН – 2012), посвящ. 80-летию науки Урала, 13-15 июня 2012 г. / Ин-т металлургии УрО РАН [и др.]. - Екатеринбург, 2012. - С. 259-261.
- 10 Гоник, И.Л. Особенности применения брикетируемых железосодержащих отходов / И.Л. Гоник, В.П. Лемякин, Н.А. Новицкий // Металлург. - 2011. - № 6. - С. 36-38.
- 11 Технологические свойства оксидоуглеродных брикетов с комплексным связующим / И.Л. Гоник, О.П. Бондарева, Н.А. Новицкий, А.Г. Тюпина // Металлург. - 2012. - № 8. - С. 35-38.
- 12 Мосина, Н.В. Шихтовой материал из отходов металлургического производства / Н.В. Мосина, Н.А. Новицкий // Научно-практическая конференция молодых специалистов ОМК : тез. докл. - Выкса, 2009. - С. 8.
- 13 Новицкий, Н.А. Влияние многокомпонентного связующего на восстановление железа из оксидов в окалиноуглеродном брикете / Н.А. Новицкий, И.Л. Гоник, Н.А. Зюбан // Металлург. - 2014. - №7. - С. 38-41.
- 14 Окалинтоуглеродный брикет – шихтовой материал для производства чугуна / И.Л. Гоник, Л.В. Палаткина, О.П. Бондарева, Н.А. Новицкий, Г.В. Бабин, А.М. Зубащенко // Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. - Волгоград, 2015. - № 8 (168). - С. 150-151.