

УДК 669.162

В. В. Бочка, д.т.н., проф., ORCID 0000-0002-4935-0779**М. В. Ягольник**, к.т.н., доц., ORCID 0000-0003-2686-8601**А. В. Двоєглазова**, к.т.н., ORCID 0000-0002-9067-8864**М. О. Фурсов**, аспірант*Український державний університет науки і технологій*

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ТА ПОКРАЩАННЯ ЯКІСНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСНОГО ФЛЮСА

Анотація. У статті розглядається можливість підвищення ефективності сучасного агломераційного процесу, яка здійснюється шляхом вдосконалення технології виробництва комплексного флюсу. Узагальнено вітчизняний та світовий досвід розробки та використання у процесах окусування металургійної сировини нового типу – комплексного флюсу. Відмічається, що даний вид флюсу вносить до агломераційної шихти значний набір мінералогічних сполук, які суттєво покращують умови спікання та якість окусованої сировини. Запропоновано спосіб виробництва комплексного флюсу шляхом об'єднання процесів обпалу вапняку та утворення феритів кальцію. Показано можливість та переваги використання спеціалізованого програмного забезпечення задля аналізу реакцій дисоціації вапняку в різних умовах. Висвітлено один із напрямків виробництва комплексного флюсу заданого складу та властивостей, основою якого є отримання комбінованих гранул, утворених кусочками вапняку крупністю та оболонкою із залізородних матеріалів (концентрат, залізна руда), шляхом поєднання процесів випалу вапняку та утворення феритів кальцію. Термодинамічним аналізом показано високу достовірність взаємодії вапна з оксидами рудного матеріалу з утворенням комплексного флюсу заданого складу та властивостей. Процес реалізується шляхом спікання на конвеєрній машині за агломераційною технологією. Розроблено основні параметри технологічного режиму виробництва комплексного флюсу. Доведено, що при розробці та вдосконаленні технології виробництва комплексного флюсу з гранул вапняку з накочуванням залізозмісного матеріалу велике значення має правильний вибір крупності вапняку, палива, а також величин інших технологічних параметрів. Результати проведених досліджень підтверджують технологічність обраного напрямку виробництва комплексного флюсу за рахунок поєднання процесів виробництва вапна і феритних спеків.

Ключові слова: комплексний флюс, окусування сировини, вапняк, дисоціація, ферити, гранулоутворення.

Посилання для цитування: Бочка В. В., Ягольник М. В., Двоєглазова А. В., Фурсов М. О. Вдосконалення технології виробництва та покращання якісних характеристик комплексного флюсу. *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2022. Вип. 36. С. 142-151. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-142-151.

Сучасний стан проблеми. Підвищення ефективності сучасного агломераційного процесу здійснюється шляхом зменшення енерговитрат та впровадження нових матеріалів і технологій. У цих умовах актуальним є розробка та використання у процесах окискування металургійної сировини нового типу флюсу – комплексного флюсу [1, 2]. Основною відмінністю цього флюсу є те, що він вносить до аглошихти значний набір мінералогічних сполук (ферити-, силікати- та алюмінати кальцію та ін.), які суттєво покращують умови спікання та якість агломерату. У Національній металургійній академії України (НМетАУ) запропоновано спосіб виробництва комплексного флюсу [3, 4] шляхом об'єднання процесів обпалу вапняку та утворення феритів кальцію. Для цього попередньо отримують вологі комбіновані гранули, ядром яких є шматочки вапняку крупністю 3-10 мм з оболонкою з накатаного шару залізовмісних матеріалів, після чого їх змішують з твердим паливом крупністю 0-10 мм і обпалюють на конвеєрній машині за агломераційною технологією.

Теоретичне обґрунтування можливості отримання комплексних флюсів проводили за допомогою програмного комплексу «Математична модель NS.Хімія 6.0» (Фінляндія, 2014) шляхом аналізу реакцій дисоціації вапняку в різних умовах. Дисоціацію вапняку за наявності різних добавок оцінювали величиною відносної зміни основних термодинамічних показників, таких як ентальпія (кількість енергії або теплоти, необхідної для перебігу реакції) та вільна енергія Гіббса (характеризує повноту перебігу реакції). Як добавки були використані оксиди Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , які входять до складу рудного мінералу і порожньої породи залізовмісних матеріалів. Ступінь дисоціації вапняку визначали шляхом відношення утвореного CaO до загальної кількості CaO у вапняку, у відсотках. Швидкість дисоціації вапняку визначали відносною кількістю $CaCO_3$, який розклався за одиницю часу, у відсотках за хвилину.

З рис. 1а видно, що дисоціація чистого вапняку характеризується максимальною величиною енергії Гіббса, яка дещо зменшується зі збільшенням температури в реакційному просторі. Добавка в реакційний простір окремо Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 призводить до значного зниження величини вільної енергії реакції дисоціації вапняку в порівнянні з дисоціацією чистого вапняку, що свідчить про повніше протікання цієї реакції. Причому, це зменшення енергії Гіббса у свою чергу тим більше, чим вища температура і чим сильніші у того чи іншого оксиду кислотні властивості. Найбільш сильне зменшення цієї енергії має місце у SiO_2 – кислотний оксид, дещо менше зниження має місце для оксидів Fe_2O_3 та Al_2O_3 зі слабо вираженими амфотерними властивостями.

Залежність ентальпії від температури наведено на рис.1б. Найменша величина ентальпії відповідає реакціям розкладання вапняку в присутності оксидів Fe_2O_3 та Al_2O_3 , а найбільша – для чистого вапняку та при додаванні до нього оксиду SiO_2 . Ентальпія майже не залежить від температури у

реакційному просторі. Винятком є процес розкладання вапняку у присутності Fe_2O_3 . Величина ентальпії стрибкоподібно збільшується при температурі 1200 °С. Різкий стрибок ентальпії свідчить про появу рідкої фази та про поліморфне перетворення [5, 6].

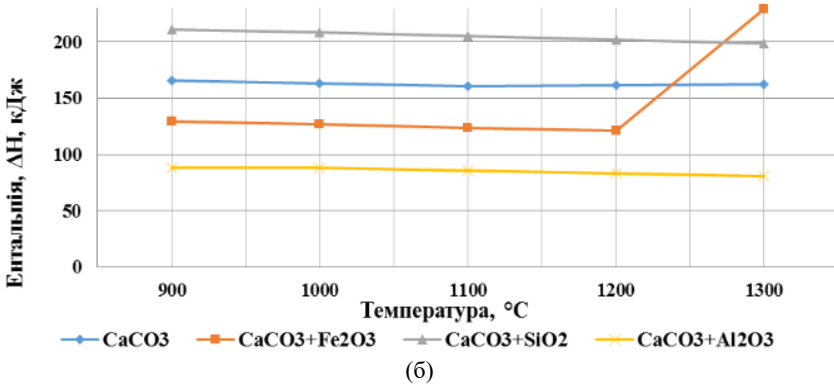
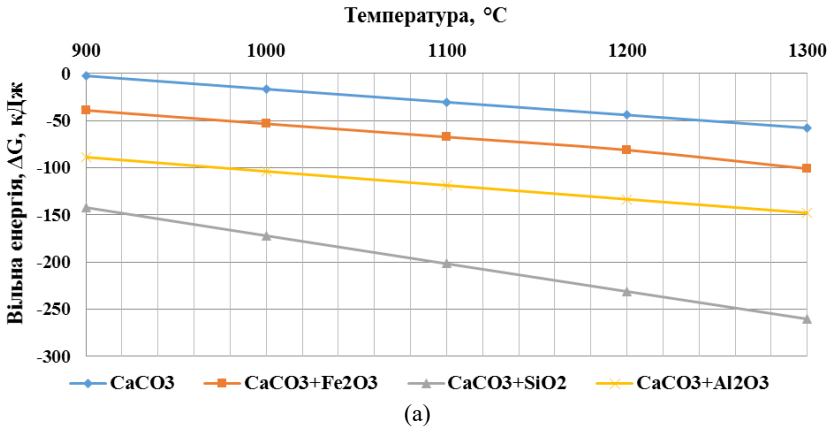


Рисунок 1 – Залежність вільної енергії Гіббса (а) та ентальпії (б) від температури.

Основною причиною значних коливань величин енергії Гіббса та ентальпії при дисоціації вапняку у присутності добавок є взаємодія свіжообпаленого вапна з оксидами добавок та утворення нових мінералів. Було проведено дослідження системи Ca, Fe, Si, Al з визначення фазового стану продукту. На рис. 2 наведено діаграму сполук, що утворюються, їх кількість (кмоль) та температура утворення. Видно, що при дисоціації вапняку у присутності різних оксидів, що входять до складу залізвмісної сировини, утворюються різні сполуки на основі кальцію, такі як ферити, силікати та алюмінати. При температурі близько 400 °С починає

утворюватися однокальцієвий ферит кальцію; при температурі 500 °C утворюється двокальцієвий ферит кальцію; двокальцієвий і трикальцієвий силкати утворюються відповідно при температурах 300 °C і 900 °C.

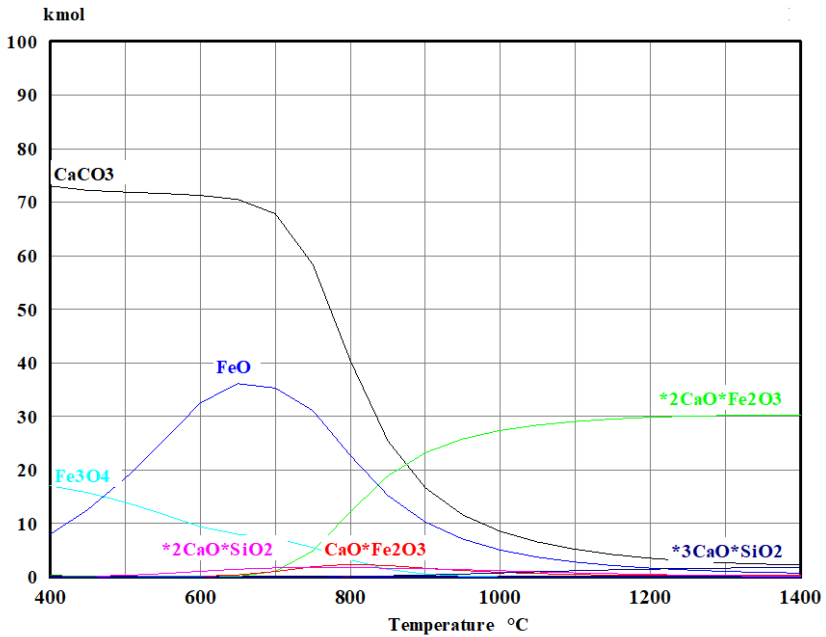


Рисунок 2 – Теоретично можливі сполуки, що утворюються при взаємодії вапняку з різними оксидами.

Результати термодинамічного аналізу показали, що при обпалюванні вапняку спільно з залізовмісним матеріалом може відбуватися взаємодія вапна, яка виділяється при дисоціації вапняку, з присутніми в реакційному просторі оксидами з утворенням залізокальцієвих та інших мінералогічних структур, які прискорюють розкладання вапняку.

Були проведені експериментальні дослідження дисоціації вапняку у присутності залізовмісних матеріалів. На першому етапі вивчали процес дисоціації чистого вапняку. На другому етапі аналізували особливості термічного розкладання вапняку в гранулах, утворених шматочками вапняку крупністю 3-10 мм та оболонкою завтовшки 0,25-0,90 мм із залізорудних матеріалів (концентрат). Після отримання зволжених гранул їх змішували з твердим паливом (кількість палива – 8%).

Шматочки чистого вапняку і гранули завантажували окремо в лабораторну установку, забезпечену ваговим пристроєм та аналізатором складу газів, що відходять з установки по термічній обробці. Досліди проводили за різних температур, °C: 900, 1000, 1100, 1200 і 1300.

Оцінювали зміну ступеня та швидкості дисоціації чистого вапняку та вапняку в гранулах в різних умовах (рис. 3).

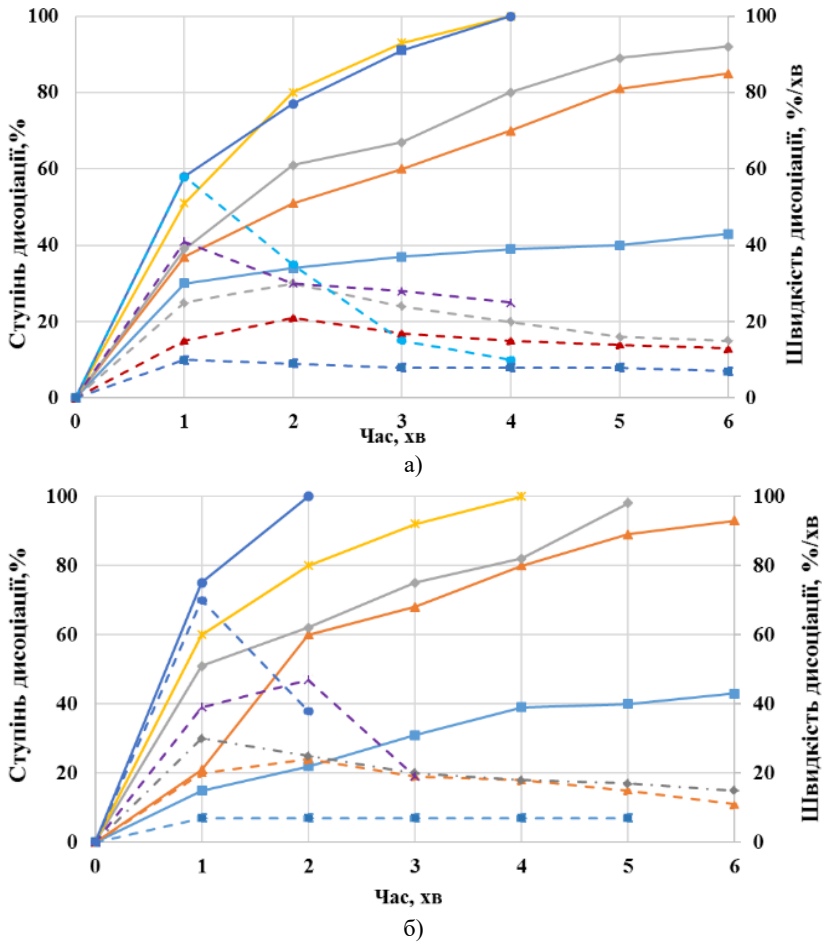


Рисунок 3 – Залежність ступеня та швидкості дисоціації чистого вапняку (а) та вапняку з накатом (б), суцільна лінія – ступінь дисоціації, штрихпунктирна – швидкість дисоціації.

Видно, що при температурі 900 °С наявність на вапняку оболонки з концентрату не робить інтенсифікуючого впливу на процес дисоціації вапняку. Ступінь дисоціації для чистого вапняку досягає 40% на 6-й хвилині ізотермічної витримки, так само як і за наявності покриття. При температурі 900 °С швидкість дисоціації майже однакова як вапняку з накатом, так чистого вапняку.

При температурах 1000-1300 °С наявність покриття з концентрату має помітний вплив на ступінь дисоціації вапняку. Так, ступінь дисоціації, що дорівнює 100 %, для чистого вапняку при температурі 1300 °С досягається за 4 хвилини, а для вапняку з покриттям за 2 хвилини. При підвищенні температури до 1000-1300 °С швидкість дисоціації вапняку з накатом вище, ніж чистого вапняку.

Дослідження показали, що при випаленні вапняку з гранул в ділянці температур 1100-1300 °С відбувається процес плавлення евтектики на основі феритів кальцію та утворення розплаву. Процес просочення вапна розплавом, який утворився в шарі накату, переміщається вглиб гранули, інтенсифікуючи вищезазначені процеси. Глибина просочення досягає залежно від дифузійно-кінетичних умов 20-45 % від сумарної площі перерізу гранули.

У момент закінчення розкладання та охолодження вапняку переріз гранули має багатошарову структуру: шар змішаного матеріалу (зовні), шар проміжного продукту та шару обпаленого вапна в ядрі гранули в кількості 15-25 % від вмісту вапна. Наведений механізм процесів формування структури гранул підтверджується результатами петрографічного аналізу мікроструктури зразків обпалених гранул з оболонкою концентрату.

На основі результатів петрографічного аналізу можна зробити такі висновки:

- мінеральний склад феритних спеків переважно представлений феритами кальцію, вапном і силікатами. У незначній кількості серед спеків присутні паливо, трюїліт та вапняк;
- мінеральний склад у спеках розміщений зонально та хаотично внаслідок нерівномірного розподілу компонентів шихти;
- особливістю даного комплексного флюсу є те, що при тривалій витримці його на відкритому повітрі він має здатність руйнуватися.

В основу механізму формування комбінованих гранул закладено теоретичні основи гранулоутворення при огрудкуванні шихти при виробництві агломерату та формуванні окатишів [7, 8]. Відмінність полягає в тому, що при формуванні гранул є жорстке ядро крупністю >3 мм з одного матеріалу, на поверхню якого накочується тонкодисперсний залізовмісний матеріал. Експериментальним шляхом відбору гранул після їх випалу було встановлено, що товщина шару залізовмісного матеріалу, що накочується, становить 0,1-0,9 мм, частина накатаного матеріалу на гранули становить 25-40 % загальної маси.

При розробці технології виробництва комплексного флюсу з гранул вапняку з накочуванням шару залізовмісного матеріалу велике значення має правильний вибір крупності вапняку, палива, а також величин інших технологічних параметрів. У зв'язку з цим було проведено дослідження особливостей спікання комплексного флюсу з гранул за різних умов.

Дослідження визначення цих параметрів проводили відповідно до метода центрально-композиційного ротабельного планування другого порядку. Як фактори прийняли:

x_1 – вміст концентрату у суміші з вапняком, крупністю $< 0,1$ мм, який накочується на вапняк розміром 3-10 мм, %;

x_2 – кількість суміші, яка накочується у % від маси вапняку 3-10 мм;

x_3 – вміст палива у шихті, %;

x_4 – вологість шихти, %;

x_5 – висота шару шихти, мм.

На основі результатів проведених спікань було отримано рівняння множинної регресії ($R_2 = 0,76$) у критеріальній формі, яке описує залежність питомої продуктивності установки у (функція відгуку) від досліджуваних факторів:

$$y = 0,53 + 0,05x_1 - 0,03x_2 + 0,06x_3 - 0,03x_{22} - 0,03x_{32} - 0,07x_{42} - 0,03x_1x_3 - 0,03x_2x_3 + 0,02x_2x_4 \quad (1)$$

Для пошуку екстремального значення функції відгуку використовували метод послідовної оптимізації факторів варіювання, для чого спочатку рівняння регресії з виду кодованого перетворювали на натуральний:

$$y = -4,6025 + 0,011K + 0,026C - 0,0003C^2 + 0,675T - 0,03T^2 + 0,65B - 0,07B^2 - 0,0012KT - 0,003CT + 0,002CB \quad (2)$$

де K – кількість концентрату у суміші, %; C – кількість суміші у шихті, %; T – Витрата палива, %; B – вологість шихти, %.

Після цього були проведені дослідження функцій u_k , u_c , u_t , і u_b екстремум. У роботі прийнято, що значення аргументу, у яких функція відгуку набувають екстремального значення, відповідають раціональним параметрам процесу спікання комплексного флюсу.

Отримане рівняння множинної регресії дозволило встановити раціональні параметри процесу спікання комплексного флюсу:

- вміст концентрату у суміші – 100 %;
- вміст суміші у шихті – 15-25 %;
- вміст палива у шихті – 8-9 %;
- вологість шихти – 5 %.

Крім того, результати проведених експериментів дозволили встановити, що для отримання 1 т комплексного флюсу необхідно витратити 1100-1200 м³ повітря при розрідженні в колекторі 400-450 мм вод.ст. Основність одержаного продукту становить 10,5 од. Комплексний флюс, отриманий за даною технологією містить 23,0 % заліза, 16,5 % оксиду заліза (II) та до 42 % CaO активного. Зовнішній вигляд комплексного флюсу, отриманого при даних технологічних параметрах, наведено на рис. 4.

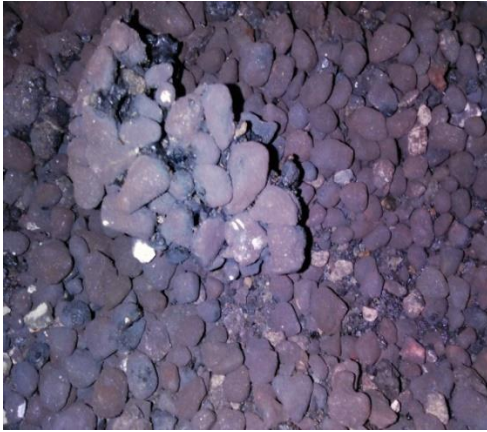


Рисунок 4 – Зовнішній вигляд комплексного флюсу.

Висновки

1. Комплексний флюс високої якості може бути отриманий шляхом об'єднання в один - двох важливих процесів, таких як випал вапняку та утворення феритів кальцію.

2. Цей процес реалізується шляхом спікання на конвеєрній машині за агломераційною технологією комбінованих гранул, які включають шматочки вапняку крупністю 3-10 мм з накатаним на них шаром тонкоподрібненого залізовмісного матеріалу.

3. Термодинамічний аналіз показав високу достовірність взаємодії свіжоствореного в процесі дисоціації вапняку вапна з оксидами рудного матеріалу з утворенням комплексного флюсу заданого складу та властивостей.

4. Розроблено основні параметри технологічного режиму виробництва комплексного флюсу. Показано, що для отримання комплексного флюсу заданого складу та властивостей крупність вапняку та твердого палива має бути, відповідно, в межах 3-10 та 0-5 мм, крупність залізовмісного матеріалу до 0,01 мм, вологість шихти 5-6 %, витрата твердого палива на процес 8-9 %.

Перелік посилань

1. Ферритокальциевый материал – основа ресурсосберегающих технологий металлургического производства / Хайдуков В.П. и др. *Теория и технология производства чугуна и стали* : Сборник трудов международной НТК. Липецк. 1995. С. 203-208.
2. Способ получения комплексного флюса: авторское свидетельство СССР 1507826. С.22 В 1/14., опубл. в Б.И. 1986. № 34.
3. Способ получения комплексного флюса: пат. 117158 Украина. Опубл. 26.06.2017. Бюл. № 11.
4. Способ получения комплексного флюса: пат. 115725 Украина. Опубл.

25.04.2017. Бюл. № 8.

5. Энгельшт В. С., Мураталиева В. Ж. Термическое взаимодействие известняка и кремнезема. *Теплофизика высоких температур*. 2013. Том 51. Вып. 6. С. 848-854.
6. Smith D. K., Majumdar A. J., Ordway F. Re-Examination of the Polymorphism of Dicalcium Silicate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1985. P. 404-411.
7. Альтернативные способы грануляции тонкоизмельченных железорудных концентратов / Худяков А. Ю. и др. *Бюллетень научно-технической и экономической информации. Черная металлургия*. 2018. № 1. С. 48-54.
8. Тарасов В. П., Кривенко С. В., Божков Г. Г. Свойства агломератов разной основности. *Сталь*. 2015. № 1. С. 2-5.

References

1. Ferritokaltsieviy material osnova resursoberegaiushchikh tekhnologii metallurgicheskogo proizvodstva / Khaidukov V. P. et al. *Teoriia i tekhnologiya proizvodstva chuguna i stali* : sbornik trudov mezhdunarodnoi NTK. Lipetsk. 1995. 203-208. [In Russian].
2. Sposob polucheniia kompleksnogo fluxa: avtorskoe svidetelstvo SSSR 1507826 S.22 V 1/14, opubl. 1986. 34.
3. Sposob polucheniia kompleksnogo fluxa: patent 117158 Ukraina. Opubl. 26.06.2017. Biul. 11.
4. Sposob polucheniia kompleksnogo fluxa: patent 115725 Ukraina. Opubl. 25.04.2017. Biul. 8.
5. Engelsh V. S., Muratalieva V. Zh. Termicheskoe vzaimodeistvie izvestniaka i kremnezema. *Teplofizika vysokikh temperature*. 2013. Tom 51. Vyp. 6. 848-854.
6. Smith D. K., Majumdar A. J., Ordway F. Re-Examination of the Polymorphism of Dicalcium Silicate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1985. P. 404-411.
7. Alternativnye sposoby granulatsii tonkoizmelchennykh zhelezorudnykh kontsentratov / A. U. Khudiakov et al. *Biulleten nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii. Chernaia metallurgiya*. 2018. No. 1. P. 48-54.
8. Tarasov V. P., Krivenko S. V., Bozhkov G. G. Svoistva aglomeratov raznoi osnovnosti. *Stal*. 2015. No. 1. P. 2-5.

V. V. Bochka, D. Sc. (Tech.), Professor, ORCID 0000-0002-4935-0779

M. V. Yaholnyk, Ph. D. (Tech.), Associate Professor, ORCID 0000-0003-2686-8601

A. V. Dvoihlazova, Ph. D. (Tech.), ORCID 0000-0002-9067-8864

M. O. Fursov, Ph. D. Student

Ukrainian State University of Science and Technologies

IMPROVEMENT OF PRODUCTION TECHNOLOGY AND IMPROVEMENT OF QUALITY CHARACTERISTICS OF COMPLEX FLUX

Summary. The article considers the possibility of increasing the efficiency of the modern agglomeration process, which is carried out by improving the technology of complex flux production. The domestic and world experience of development and use in the processes of smelting of metallurgical raw materials of a new type - complex flux - is summarized. It is noted that this type of flux adds a significant set of mineralogical

compounds to the sintering charge, which significantly improve the sintering conditions and the quality of the sintering raw materials. A method of producing a complex flux by combining the processes of calcining limestone and the formation of calcium ferrites is proposed. The possibilities and advantages of using specialized software for the analysis of limestone dissociation reactions under different conditions are shown. One of the directions for the production of a complex flux of a given composition and properties is highlighted, the basis of which is the production of combined granules formed by pieces of limestone with a coarseness and a shell of iron ore materials (concentrate, iron ore), by combining the processes of calcination of limestone and the formation of calcium ferrites. Thermodynamic analysis shows the high reliability of the interaction of lime with oxides of ore material with the formation of a complex flux of the given composition and properties. The process is implemented by sintering on a conveyor machine using agglomeration technology. The main parameters of the technological mode of complex flux production have been developed. It has been proven that in the development and improvement of the technology for the production of complex flux from limestone granules with rolling of iron-containing material, the correct choice of limestone size, fuel, as well as the values of other technological parameters is of great importance. The results of the conducted research confirm the technological feasibility of the chosen direction of complex flux production due to the combination of lime and ferrite heat production processes.

Key words: complex flux, crushing of raw materials, limestone, dissociation, ferrites, granulation.

For citation: Bochka V. V., Yabolnyk M. V., Dvoiehlazova A. V., Fursov M. O. Vdoskonalennia tekhnolohii vyrobnytstva ta pokrashchannia yakisnykh kharakterystyk kompleksnoho fliusa [Improvement of production technology and improvement of quality characteristics of complex flux]. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*. 2022. Collection 36. P. 142-151. [In Ukrainian]. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-142-151.

*Стаття надійшла до редакції збірника 22.10.2022 р.
Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 5 від 20.12.2022 р.)*