

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ
СТАЛИ И СПЛАВОВ**
(технологический университет)

На правах рукописи

МАНСУРОВА Наталья Рамилевна

**ВЛИЯНИЕ ГЕНЕЗИСА И ОСНОВНОСТИ ШИХТЫ НА
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АГЛОМЕРАТА**

Специальность 05.16.02

Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Москва, 2007 г.

Работа выполнена на кафедре руднотермических процессов,
Московского государственного института стали и сплавов
(технологического университета)

Научный руководитель:

кандидат геолого-минералогических наук,
профессор Малышева Татьяна Яковлевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук Лазуткин Сергей Евгеньевич
кандидат технических наук Близнюков Александр Стефанович

Ведущая организация:

Абагурский филиал ОАО «Евразруда»

Защита диссертации состоится 24 мая 2007 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 6 к. 1. ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета)

Автореферат разослан _____ апреля 2007 года

Контактная информация:

Тел.: +79163401995

Факс: +7(495) 955-00-94

Email: natashkins@yandex.ru

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук,
профессор Сёмин А.Е.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Получение качественных железорудных агломератов является актуальной проблемой современной черной металлургии, поскольку в большинстве стран мира офлюсованный агломерат остается основным сырьем для доменной плавки. Качество агломерата в значительной мере определяются его фазовым составом и микроструктурой. Основными малоизученными факторами, влияющими на механизм минералообразования в процессе спекания, являются генезис железорудных компонентов и основность аглошихты. Для многокомпонентных и часто меняющихся по составу шихт, какими являются аглошихты Магнитогорского металлургического комбината ММК, важным является изучение влияния генетических типов железорудных материалов на качество готовой продукции. Существует ряд вопросов, связанных с изменением металлургических свойств агломератов с ростом основности шихты, ответы на которые не были получены до настоящего времени. Эффективный интегрированный анализ минералогического состава и металлургических свойств позволил разработать рекомендации по получению качественного офлюсованного агломерата и создать базу для оценки ожидаемых металлургических свойств готовой продукции, исходя из имеющегося состава и основности аглошихты.

Цель работы. Диссертационная работа посвящена решению двух малоизученных проблем в рамках шихтовых и технологических условий ММК: влиянию на качество агломерата генезиса железорудных компонентов и основности шихты. Для этого были рассмотрены две аглосистемы:¹ *генетическая* и *«основность – свойства»*. Одной из главных целей диссертации было объяснение причин невысокой прочности промышленного агломерата ММК основности 1,6 и поиск путей оптимизации качества готовой продукции.

Научная новизна. В работе были получены следующие новые результаты:

1. Предложена гипотеза определяющего влияния генетических типов железорудных компонентов шихты на качество агломератов одинаковой основности. Изучение *генетической аглосистемы* позволило показать, что при одинаковом содержании общего углерода в шихте и основности

¹ Под *генетической аглосистемой* (агломерационной системой) в настоящей работе предлагается считать совокупность трех генетических типов железорудных компонентов (скарны, кварциты, техногенное сырье) шихты в различном соотношении, преобразованных в результате процесса агломерации. Под *системой «основность – свойства»* подразумевается изменение металлургических свойств агломератов, спеченных при одинаковых технологических условиях, с ростом основности.

преобладающим фактором, влияющим на минералогический состав и металлургические свойства агломерата, является генетическая принадлежность железорудных компонентов.

2. При изучении системы *«основность – свойства»* впервые выявлены причины падения холодной прочности в узком интервале основности агломератов и показано, что образование двукальциевого силиката, является следствием первичной кристаллизации из расплава высокожелезистых алюмосиликоферритов на основе полукальциевого феррита.

3. Методами рентгеноспектрального микрозондирования и мессбауэровской спектроскопии установлено, что две различные морфологические формы алюмосиликоферритов на основе полукальциевого феррита имеют отличия в своем химическом составе, находясь в пределах области твердых растворов в системе $\langle \text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO} \rangle$.

4. Впервые при исследовании образцов высокоофлюсованных агломератов было установлено наличие твердых растворов на основе одно- и двукальциевого ферритов в системе $\langle \text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3 \rangle$.

5. Установлена эволюция алюмосиликоферритных фаз с ростом основности аглошихты и ее влияние на металлургические свойства агломератов. В работе предложен механизм образования алюмосиликоферритных фаз в процессе спекания шихт разной основности, заключающийся в том, что с ростом основности от 1,4 до 3,1 происходит последовательное образование $\langle \text{ASC}_2\text{F}_2\text{--ASC}_2\text{F--ASC}_2\text{F} \rangle$ ¹.

Практическая значимость. Применение симплекс-центроидного метода для анализа качества агломератов, спеченных из многокомпонентных шихт, позволило получить диаграммы, отражающие тенденцию изменения металлургических свойств агломератов. Использование диаграмм подобного типа может быть полезно для производства агломератов с заранее заданными свойствами.

Применительно к технологическим и шихтовым условиям ММК установлен *интервал критической прочности* агломератов, соответствующий основности 1,4...1,8. Полученные сведения позволят избежать использования агломератов низкой прочности в промышленном производстве. В условиях ММК рекомендовано не использовать агломерат основности 1,6 для этого предложено два пути:

- подбирать основность и количество окатышей в доменной шихте таким образом, чтобы производить агломерат низкой (1,1...1,3) или высокой (1,9...2,3) основности;

¹ ASC_2F_2 – алюмосиликоферрит на основе полукальциевого феррита;
 ASC_2F – алюмосиликоферрит на основе однокальциевого феррита;
 ASC_2F – алюмосиликоферрит на основе двукальциевого феррита.

- использовать в доменной шихте два вида агломератов разной основности (1,1...1,2 и 1,9...2,3) в необходимом соотношении.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях и совещаниях:

- V Конгресс обогатителей стран СНГ (Москва, 2005 г.);
- Межзаводская школа специалистов доменного и агломерационного производства Корпорации «Чермет» (Магнитогорск, Липецк, Череповец 2006 г.);
- VI Конгресс обогатителей стран СНГ (Москва, 2007 г.).

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных литературных источников из 109 наименований и трех приложений. Общий объём работы составляет 135 страниц, в том числе 42 таблицы и 26 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Основные проблемы получения качественного офлюсованного агломерата и пути их решения.

В диссертационной работе по литературным данным рассмотрены основные проблемы получения качественного агломерата на российских аглофабриках, которые условно были разделены на несколько типов:

- минералогический, химический и гранулометрический состав шихты;
- подготовка шихтовых компонентов к спеканию (дробление, усреднение и пр.);
- степень офлюсования агломерата и содержание топлива в шихте;
- смешивание и окомкование агломерационной шихты;
- основные технологические параметры процесса спекания;
- направление минералообразования в процессе спекания агломерата;
- охлаждение, дробление и отсев мелочи.

Отмечено, что сложность производства агломерата высокого качества заключается в том, что технологические условия для получения тех или иных металлургических свойств часто оказываются противоположными. Также для российских аглофабрик отмечено, что в техническом оснащении они являются одним из слабых звеньев цепочки металлургического производства, поскольку большая их часть имеет солидный возраст. Помимо этого, гонка за высокой производительностью аглолент приводит к еще большему ухудшению качества агломерата. На большинстве предприятий России мало применяются новые технологии. На сегодняшний день передовые позиции по уровню техники и технологии в агломерации занимают Япония и Бразилия.

Глава 2. Современные представления о минералогическом составе офлюсованных агломератов. Основные минералы железорудного сырья.

Минералогический состав, макро- и микроструктура агломерата определяют его качество. Основными параметрами, от которых зависит минералогический состав железорудного агломерата, являются:

- химический, минералогический и гранулометрический составы исходных компонентов аглошихты;
- основность шихты и содержание в ней топлива;
- технологические параметры режима спекания (вертикальная скорость спекания, высота слоя и пр.).

Известно, что основной рудной фазой агломератов является магнетит, количество которого уменьшается с ростом основности шихты. В свою очередь состав минералогической связки рудных зерен зависит от соотношения основных компонентов в сложной системе « $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ » при кристаллизации железосиликатного расплава, а также окислительного потенциала газовой фазы (CO_2/CO) и скорости охлаждения.

В данной главе диссертации подробно описаны основные минералы агломератов, приведены их характеристики и мессбауэровские спектры. Особое место в составе агломератов занимает фаза *двукальциевого силиката* Ca_2SiO_4 , отрицательное влияние которой на прочность готовой продукции широко известно, а о механизме образования в процессе агломерации единое мнение до сих пор отсутствует. Общеизвестно, что с ростом основности аглошихты количество ферритных фаз в конечном продукте увеличивается, но нет четкого представления о составе этих фаз, природе образования и влиянии на качество агломерата. В диссертации по литературным данным описаны представления о ферритных фазах агломератов, которые принято называть алумосиликоферритами, поскольку они являются промежуточными членами ряда сложных твердых растворов.

Глава 3. Методики и аппаратура, используемые в работе.

Полупромышленные спекания агломератов проводились на рудоиспытательной станции ММК. Холодная прочность определялась по ГОСТ 15137-77. Оценка восстановимости и размягчаемости агломератов выполнялись в МИСиС по методикам института. Для исследования минералогического состава агломератов применялась не только оптическая микроскопия, но и рентгеноспектральный микрозондовый анализ, а также мессбауэровская спектроскопия.

Глава 4. Влияние генезиса железорудных компонентов шихты на качество агломератов.

Современные представления о влиянии генезиса железорудных компонентов шихты на качество агломерата.

Одним из важных факторов, напрямую влияющих на качество агломерата, является минералогический состав железорудных компонентов шихты, который определяется их происхождением. На большинстве металлургических предприятий преобладающими по генезису железорудными компонентами являются: *железистые кварциты, магнетитовые скарны и техногенные компоненты*. Поэтому в данной работе особое внимание уделено именно этим генетическим типам.

Некоторыми исследователями проделан большой объем работы по обобщению результатов и изучению общих принципов формирования агломератов из разных генетических типов руд и показано, что на конечный минералогический состав агломерата наибольшее влияние оказывает показатель основности шихты, содержание углерода, технологические параметры режима спекания и только затем генетическая принадлежность железорудных компонентов шихты.

Большой интерес представляют железосодержащие техногенные компоненты, вовлечение которых в агломерационный процесс в последнее время заметно увеличивается. В настоящее время они перестали рассматриваться только как источник экологической опасности и являются полноценным железорудным сырьем. Их переработка при агломерации лимитируется степенью сложности подготовки, содержанием вредных примесей и влиянием на технико-экономические показатели агломерационного производства.

Большинство работ по изучению влияния генезиса железорудных компонентов аглошихты на качество агломерата сводится к изучению агломератов с разным содержанием руды/концентрата определенного месторождения или техногенного продукта для условий конкретного предприятия. Это затрудняет сопоставление результатов разных исследователей и приведение их к одной общей схеме.

Планирование эксперимента и основные характеристики агломератов.

На ММК в настоящее время агломерат производят из сложной по составу многокомпонентной шихты. Суммарное количество аглоруд и концентратов различных генетических типов порой достигало 15-20, часто менялось и их соотношение в шихте. Поэтому в условиях меняющейся сырьевой базы представляется важной задача изучения влияния основных генетических групп железорудных составляющих аглошихты на процесс спекания и качество готовой продукции в условиях ММК: низкий агломерационный слой и сложная по составу многокомпонентная шихта.

Компоненты железорудной части промышленной аглошихты ММК можно разделить на *три основных генетических типа*. К первому типу

относятся *магнетитовые скарны S* (месторождения Соколовско-Сарбайское, Магнитогорское, Коршуновское и др.), ко второму – *железистые кварциты Q* (месторождения Михайловское, Лебединское, Стойленское и др.). Третья составляющая железорудной части агломерационной шихты представлена смесью *техногенных компонентов W* (колошниковая пыль, шламы ВФУ¹ и аглофабрик, отмагниченный конвертерный шлак, окалина, агломерационная мелочь, отсев окатышей). В среднем на ММК при производстве агломерата общий расход техногенных компонентов, без учета возврата, составляет 150...250 кг/т агломерата. Для оценки влияния каждой генетической группы на качество агломерата была выполнена серия полупромышленных спеканий.

Для изучения *генетической аглосистемы* применили метод симплексоцентричного планирования. Расположение исследуемых агломератов в *системе «S-Q-W»* представлено на *рис. 1*. Технологические условия спекания для всех образцов были идентичны. Основность агломератов была приближена к промышленной и составляла 1,6, количество возврата – 25 %, влажность аглошихты – 7,3 %. Содержание общего углерода $C_{общ}$ – 4,3 %, исходя из этого, задавался расход коксика, расход извести составлял 3 % от железорудной части шихты, согласно промышленным условиям получения агломерата на ММК. Компонентный и химические составы аглошихт и агломератов представлены в *таблицах 1...3*.

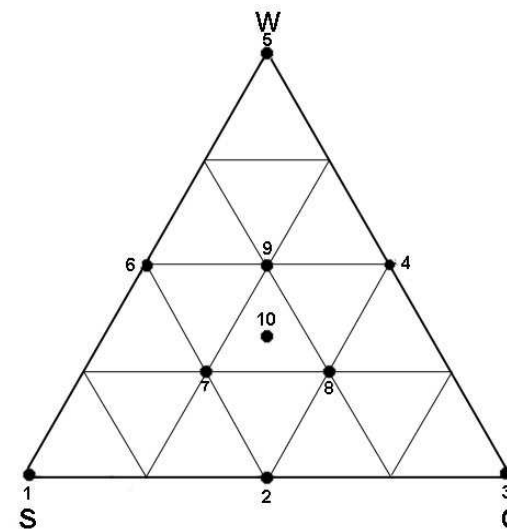


Рисунок 1. Положение исследуемых агломератов в генетической аглосистеме

¹ Шламы мокрой газоочистки доменного цеха, обезвоженные на вакуум-фильтрационной установке ВФУ.

Таблица 1. Химический состав компонентов шихты, %

Компонент ¹	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	S	P	C _{общ}	Zn
Концентрат ССПГО	65,8	29,8	1,3	4,0	0,9	1,4	0,400	0,009	—	0,015
Концентрат МихГОК	65,1	24,8	0,30	8,8	0,2	0,1	0,046	0,020	—	0,006
Концентрат ММК	62,3	23,1	2,3	6,3	1,2	1,5	1,5	0,014	—	—
Концентрат ЛебГОК	67,2	22,2	0,3	5,2	0,3	0,2	0,015	0,012	—	—
Аглоруда ММК	51,3	20,0	4,4	14,6	1,3	4,0	1,040	0,048	—	0,016
Аглоруда МихГОК	54,0	5,4	1,7	15,4	0,4	1,4	0,680	0,022	—	0,014
Аглоруда СГОК	56,2	17,0	0,9	8,6	0,4	1,6	0,232	0,060	—	0,009
Агломелочь и окалина	63,2	54,6	5,8	3,7	1,2	1,1	0,085	0,020	0,1	0,031
Колошниковая пыль и шлам ВФУ	52,6	11,8	5,0	5,9	1,0	1,5	0,168	0,020	9,4	0,610
Переработанный конвертерный шлак	39,2	12,0	19,5	15,9	6,7	4,1	0,167	0,212	—	—
Известь	0,2	н/о	89,0	0,3	7,2	0,3	н/о	н/о	н/о	н/о
Известняк	0,1	н/о	51,3	0,2	2,9	0,1	н/о	н/о	н/о	н/о
Доломит	0,2	н/о	32,4	0,7	19,2	0,1	н/о	н/о	н/о	н/о
Возврат	55,0	15,0	10,0	6,2	1,6	1,5	0,081	0,031	0,2	0,050
Коксик	0,9	н/о	0,7	5,8	0,3	3,1	0,510	0,051	85,0	н/о

Таблица 2. Компонентный состав агломерационных шихт, кг/100 кг аглошихты

Компонент	Генетический тип	Агломерат									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
К-т ССПГО	S	41,2	19,4	—	—	—	22,4	20,8	10,2	10,8	13,9
К-т МихГОК	Q	—	19,4	36,7	21,0	—	—	10,4	20,4	10,8	13,9
А/р ММК	S	18,4	8,7	—	—	—	10,0	9,3	4,6	4,9	6,2
А/р МихГОК	Q	—	8,7	16,4	9,4	—	—	4,6	9,1	4,9	6,2
Агломелочь и окалина	W	—	—	—	14,8	34,5	15,8	7,3	7,2	15,2	9,8
Колошниковая пыль и шлам ВФУ	W	—	—	—	12,0	28,0	12,8	5,9	5,8	12,4	7,9
Переработанный конвертерный шлак	W	—	—	—	3,7	8,6	3,9	1,8	1,8	3,8	2,4
Известь	—	1,8	1,7	1,6	1,9	2,2	2,0	1,9	1,8	1,9	1,9
Известняк	—	8,5	12,1	15,2	8,7	-	4,5	8,7	10,5	6,7	8,7
Возврат	—	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Коксик	—	5,0	5,0	5,0	3,7	1,8	3,6	4,3	3,8	3,6	4,1
ИТОГО:	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

¹ Условные обозначения: концентрат - далее к-т; аглоруда - далее а/р; н/о – не определялось.

Таблица 3. Химический состав агломератов

Показатель	Агломерат									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe _{общ}	55,8	56,5	53,9	55,0	57,3	56,5	54,1	54,2	54,8	54,5
FeO	20,0	26,5	15,3	18,5	27,9	22,3	20,7	15,8	20,9	17,6
SiO ₂	7,9	6,7	8,3	7,8	6,1	6,6	7,2	7,3	8,0	7,3
Al ₂ O ₃	2,1	1,4	1,1	1,5	1,8	2,0	1,7	1,3	1,2	1,5
CaO	12,4	11,0	13,5	12,1	10,0	10,3	11,5	11,9	13,0	12,0
MgO	1,4	1,7	1,4	2,0	2,2	1,9	1,5	1,4	1,3	1,6
Zn	0,022	0,038	0,014	0,021	0,063	0,040	0,031	0,028	0,041	0,034
CaO/SiO ₂	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6

Металлургические свойства агломератов генетической аглосистемы.

Основные показатели оценки качества агломератов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Metallургические свойства агломератов

Показатель	Агломерат									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
G, %	57,0	58,9	58,0	57,7	71,2	65,7	59,7	59,5	60,1	58,7
g, %	5,1	4,7	4,7	8,5	5,7	5,9	6,3	3,6	5,6	5,3
RI, %	80,0	85,5	78,3	73,6	67,4	74,4	87,4	80,2	78,6	86,4

G - холодная прочность по ГОСТ 15137-77 (выход фракции +5 мм), %;
g - сопротивление истиранию по ГОСТ 15137-77 (выход фракции -0,5 мм), %;
RI - степень восстановления по методике МИСис, %.

На рисунке 2 представлены диаграммы металлургических свойств. Для построения диаграмм был использован симплекс-центроидный метод и получены уравнения:¹

а) Для холодной прочности выбрана квадратическая модель ($R^2=0,9761$; $\delta=16,13$):

$$G = 56,98 \cdot s + 58,18 \cdot q + 71,06 \cdot w + 6,47 \cdot s \cdot q + 5,54 \cdot s \cdot w - 27,25 \cdot q \cdot w - 30,09 \cdot s \cdot q \cdot w$$

б) Для восстановимости выбрана специальная кубическая модель ($R^2=0,9158$; $\delta=29,33$):

$$RI = 80,40 \cdot s + 77,91 \cdot q + 67,31 \cdot w + 25,45 \cdot s \cdot q + 4,62 \cdot s \cdot w + 0,09 \cdot q \cdot w + 148,63 \cdot s \cdot q \cdot w$$

¹ R^2 – коэффициент детерминации; δ – среднеквадратическая ошибка; s, q, w – доля того или иного компонента в железорудной части шихты; RI, G, – металлургические свойства, соответствующие данной точке генетической аглосистемы.

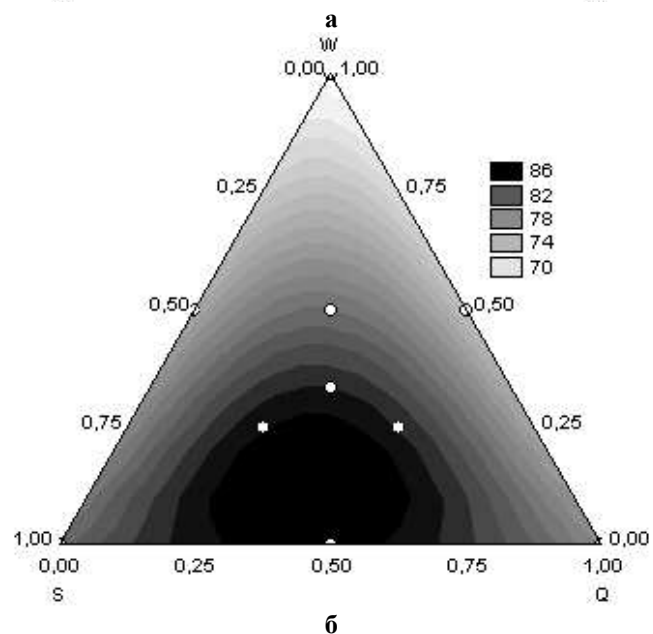
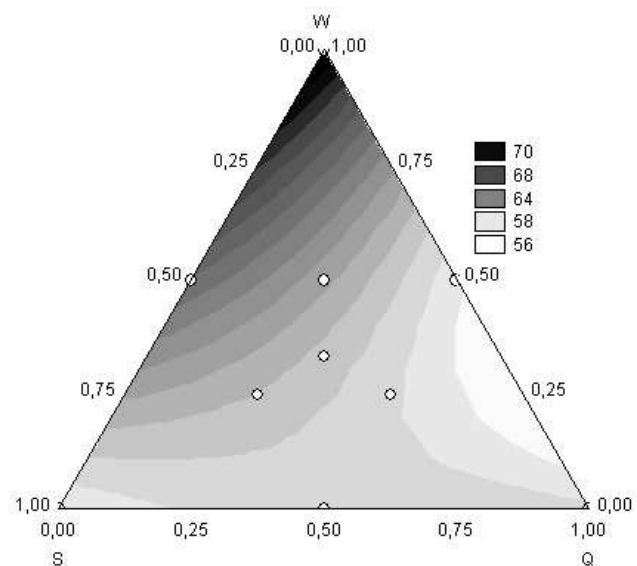


Рисунок 2. Тенденция изменения металлургических свойств в генетической аглосистеме: **а** – холодная прочность; **б** – восстановимость.

Сравнительный анализ минералогического состава и металлургических свойств агломератов, полученных из железорудных шихт различных генетических типов.

При одинаковой основности агломератов, содержания $C_{\text{общ}}$ в шихте и технологических условиях спекания факторами, определяющими минералогический состав и металлургические свойства агломератов, становятся соотношение в аглошихте железорудных компонентов разных генетических типов, количество и состав образующегося расплава, скорость его охлаждения и отношение CO_2/CO в газовой фазе.

Для всех изученных образцов агломератов характерно наличие следующих основных минеральных фаз: магнетит Fe_3O_4 , алумосиликоферриты кальция, силикатная фаза, в том числе Ca_2SiO_4 и стеклофаза. Методом мессбауэровской спектроскопии было найдено распределение $Fe_{\text{общ}}$ между основными фазами агломератов (табл. 5).

Преобладающей фазой во всех агломератах основности 1,6 является магнетит. Количественное соотношение силикатных и алумосиликоферритных фаз определяется генетической принадлежностью исходных компонентов железорудной части аглошихты.

Таблица 5. Распределение $Fe_{\text{общ}}$ между фазами в агломератах по данным мессбауэровской спектроскопии, %

Агломерат	$Fe_{\text{общ}}$	Гематит	Магнетит	Силикаты, содержащие Fe^{2+}	Алумосиликоферриты кальция
1	55,8	2,1	42,9	2,6	8,2
2	56,5	3,3	44,7	1,5	7,0
3	53,9	2,0	42,3	0,5	9,1
4	55,0	1,5	42,1	1,7	9,7
5	57,3	0,2	42,6	11,1	3,4
6	56,5	0,7	41,8	10,9	3,1
10	54,5	1,1	43,1	1,3	9,0

Наименьшая глубина взаимодействия компонентов шихты характерна для агломерата № 3, спеченного из руд и концентратов железистых кварцитов. В нем сохраняется структура остаточных компонентов аглошихты в виде зерен природного кварца, что подчеркивает незавершенность процесса минералообразования при производстве агломерата, которая связана с особенностью фазового состава железистых кварцитов, где основной кремнийсодержащей фазой является тугоплавкий кварц. Присутствующие в небольшом количестве низкотемпературные силикаты оказывают на процесс расплавообразования незначительное влияние. Особенно это актуально для агломерации в низком слое, где приходится недостаточно времени на твердофазные процессы. Железистые кварциты содержат много SiO_2 , поэтому на офлюсование агломерата до заданной основности расходуется наибольшее количество известняка, разложение которого требует больших затрат тепла.

Агломераты из кварцитов наиболее окислены по сравнению со всеми исследованными образцами, так как в процессе их спекания при охлаждении расплава в них образуются алюмосиликоферриты кальция преимущественно в ассоциации с Ca_2SiO_4 (рис. 3). На стеклофазу агломерата из железистых кварцитов приходится незначительное количество $Fe_{общ}$ (0,5 %).

Агломерат №1 спечен из скарных руд и концентратов. Его микроструктура отличается от агломерата №3 большей глубиной взаимодействия компонентов шихты, что обусловлено, в первую очередь, наличием легкоплавких минералов и меньшим расходом известняка на офлюсование. Характерным отличием агломерата из скарных является несколько большее содержание фазы Ca_2SiO_4 и меньшее, чем в агломерате из кварцитов, алюмосиликоферритов кальция. Как показали данные рентгеноспектрального микрозондового анализа, в составе агломерата из скарных локально встречается железистый мелилит $Ca_2(Mg,Fe)[(Si,Al)_2O_7]$. По данным мессбауэровской спектроскопии на силикатные фазы агломерата №1 приходится 2,6 % $Fe_{общ}$.

Агломерат №5, спеченный из техногенных компонентов, принципиально отличается в структурном отношении от агломератов из природных руд. Его микроструктура представлена плотными, крупнокристаллическими образованиями магнетита в стеклофазе с мелилитом и дендритами магнетита, образовавшимися при охлаждении высокожелезистого силикатного расплава (рис. 4). Гематит и алюмосиликоферриты кальция встречаются в небольшом количестве по краям пор, практически отсутствует Ca_2SiO_4 . Агломерат из смеси техногенных компонентов - высокозакаисный. По сравнению с агломератом из скарных в силикатной связке этого агломерата оптически наблюдается больше мелилита. По данным мессбауэровской спектроскопии отмечено, что с ростом FeO в *генетической аглосистеме* происходит перераспределение железа, не связанного с магнетитом, между силикатами и алюмосиликоферритами кальция. Поэтому на силикаты агломерата из техногенных компонентов приходится большое количество $Fe_{общ}$ - 11,1 % (рис. 5), что составляет 1/5 часть от содержания всего железа в агломерате. Примечательно, что для производства этого агломерата понадобилось меньше всего коксика, так как смесь техногенных компонентов содержит углерод. По данным рентгеноспектрального микрозондирования в агломерате №5 количество изоморфных примесей в решетке магнетита значительно выше, чем в агломератах из природных руд. Необходимо отметить, что этот агломерат содержит наибольшее количество Zn, так как основной приход Zn осуществляется со шламами.

Различия в минералогическом составе изученных агломератов существенно повлияли на их металлургические свойства. Высокая холодная прочность агломерата №5 обусловлена его плотной крупнокристаллической микроструктурой и наличием преимущественно двухфазной системы

«магнетит - силикатная связка». Наименьшую прочность имеет агломерат из скарных и чуть большую из кварцитов. Это связано с наличием в агломератах фазы Ca_2SiO_4 и микротрещин.

Обладая высокой холодной прочностью, агломерат из техногенных компонентов имеет наименьший показатель восстановимости, так как плотная микроструктура агломерата препятствует проникновению газавосстановителя к зернам магнетита, к тому же, большое количество $Fe_{общ}$ связанного с силикатами и наличие в магнетите твердых растворов понижают восстановимость.

В *генетической аглосистеме* при добавлении техногенных компонентов к природным рудам увеличивается глубина взаимодействия компонентов шихты. Добавление к скарным техногенных компонентов в соотношении 1:1 позволило получить крупнокристаллический магнетитовый агломерат в *системе* «S-W», с равномерно развитой силикатной связкой в виде мелилита и стеклофазы с Ca_2SiO_4 . Агломерат №4 относится к *системе* «Q-W» и спечен при равном соотношении техногенных компонентов и кварцитов. В нем сохраняются структурные особенности агломерата, полученного из одних кварцитов. Оптически в этом агломерате наблюдается чуть большее количество Ca_2SiO_4 , чем в агломерате №3. Для двухкомпонентных *аглосистем* «S-W» и «Q-W» характерно увеличение содержания FeO в сторону техногенных компонентов. При добавлении техногенных компонентов к шихтам из природных руд и концентратов снижается восстановимость агломератов. Показатель холодной прочности увеличивается при добавлении техногенных компонентов к скарным и практически не изменяется при добавлении к железистым кварцитам, поскольку в готовой продукции остаются неусвоенные компоненты шихты.

Агломерат №2 спечен из природных руд и концентратов двух разных генетических типов в соотношении 1:1 в *системе* «S-Q». Содержание Ca_2SiO_4 значительно меньше, чем в агломератах №1 и №3. При равном сочетании скарных и кварцитов в аглошихте холодная прочность и восстановимость агломерата возрастают.

Минералогический состав агломератов №7...№10, спеченных из трех генетических типов, представлен преобладающими фазами: магнетитом, алюмосиликоферритами кальция, стеклофазой и Ca_2SiO_4 , содержание которого уменьшается с увеличением техногенных компонентов в аглошихте. С увеличением техногенных компонентов в железорудной части шихты существует тенденция уменьшения восстановимости и роста холодной прочности.

Изучение *генетической аглосистемы* позволяет утверждать, что при одинаковом содержании $C_{общ}$ в шихте и основности преобладающим фактором, влияющим на минералогический состав и металлургические свойства агломератов, является генетическая принадлежность железорудных

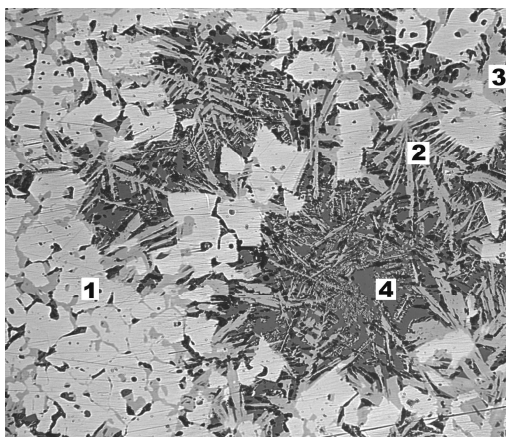


Рисунок 3.
Фрагмент
микроструктуры
агломерата из железистых
кварцитов: 1 – магнетит,
2 – игольчатая форма
алюмосиликоферритов в
ассоциации с Ca_2SiO_4 , 3 –
пластинчатая форма
алюмосиликоферритов, 4 –
стеклофаза с Ca_2SiO_4 ,
отраженный свет, увеличение
 $\times 200$.

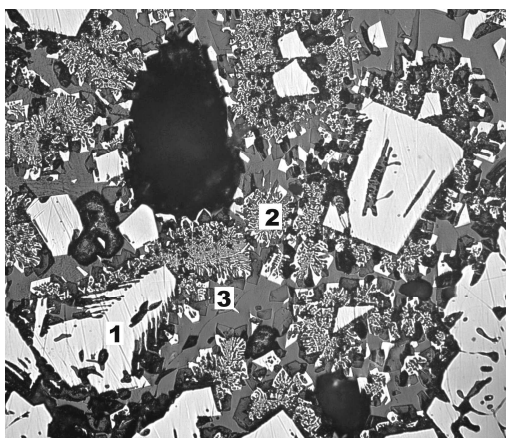


Рисунок 4.
Фрагмент
микроструктуры
агломерата из
техногенных
компонентов:
1 – магнетит,
2 – магнетит дендритной
формы,
3 – меллит в стеклофазе,
отраженный свет, увеличение
 $\times 200$.

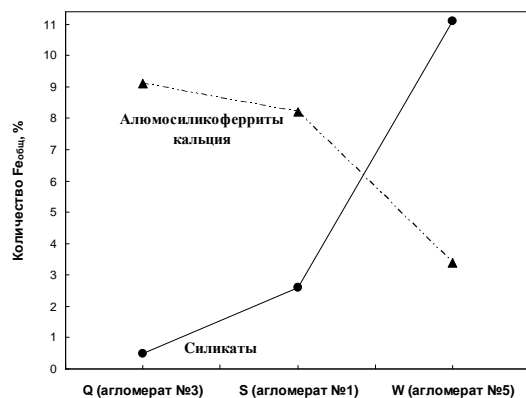


Рисунок 5. Количество $Fe_{общ}$ в агломерате, приходящееся на силикатные фазы и алюмосиликоферриты кальция, по данным мессбауэровской спектроскопии.

компонентов шихты. Установлено и объяснено влияние каждого генетического типа на минералогический состав и металлургические свойства агломератов основности 1,6 для сырьевых и технологических условий ММК, что дало возможность выделить наиболее эффективное соотношение этих типов в промышленной шихте для производства агломерата данной основности. Исходя из оценки полученных тенденций изменения металлургических свойств в *генетической аглосистеме*, целесообразно на ММК придерживаться соотношения в шихте трех генетических типов приблизительно соответствующего изученным полупромышленным агломератам №6...9.

Глава 5. Влияние основности на качество агломератов.

Современные представления о влиянии основности на металлургические свойства и минералогический состав агломератов.

С началом использования офлюсованного агломерата в доменной плавке совместно с окатышами различной основности оставался не ясным вопрос об оптимальной основности агломерата. В России производят окатыши низкой основности преимущественно из концентратов железистых кварцитов, поэтому повышение основности агломерата стало обычным явлением. Изменение основности шихты в первую очередь сопровождается изменением фазового состава агломерата.

Много работ посвящено изучению минералогического состава и металлургических свойств агломератов разной основности для условий конкретных комбинатов. В диссертации эти работы рассмотрены подробно по литературным данным. Многие исследователи при изучении агломератов основности до 3,0 отмечали падение холодной прочности в определенных интервалах основности, назовем такой интервал *интервалом критической прочности агломерата*. Считается, что агломератам, относящимся к *интервалу критической прочности*, соответствует многофазный состав и что наличие в их составе значительного количества фаз, имеющих разные коэффициенты термического расширения, температуры плавления и кристаллизационную способность, должно способствовать появлению внутренних напряжений при охлаждении. Падение прочностных свойств также связывают с наличием нестабилизированного Ca_2SiO_4 и неусвоенной извести. С увеличением основности агломератов рост их холодной прочности после достижения критического минимума многие авторы связывают с увеличением в минералогическом составе ферритных фаз. Тем не менее, единого мнения о свойствах, природе и особенностях образования этих фаз в промышленных агломератах разной основности не существует.

Основные характеристики исследуемых агломератов системы «основность - свойства».

На ММК основность промышленного агломерата в последние годы варьируется от 1,3 до 2,2. Для условий ММК была проведена серия полупромышленных спеканий агломератов разной основности, основные характеристики которых представлены в *таблицах №1, № 6...7.*

Таблица 6. Компонентный состав агломерационных шихт, кг/100 кг аглошихты

Компонент	Агломерат											
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
К-т ММК	6,1	5,7	6,1	5,9	5,4	5,6	4,8	5,3	5,3	5,1	4,1	3,4
К-т ССГПО	31,2	8,6	27,3	19,3	17,2	26,5	23,9	23,3	23,3	26,7	28,7	30,8
К-т МихГОК	5,9	9,0	5,9	5,7	5,2	5,5	5,8	5,1	5,1	4,3	3,8	3,7
К-т ЛебГОК	7,8	7,2	7,8	7,5	6,9	7,2	3,2	6,9	6,9	6,1	5,2	4,0
А/р МихГОК	0,7	16,4	4,6	10,0	10,0	1,6	6,0	3,1	3,1	3,4	4,7	3,0
А/р ММК	3,6	3,2	3,6	3,3	3,0	3,2	2,9	3,0	3,0	1,2	2,4	2,3
А/р СГОК	1,6	2,4	1,6	2,5	2,3	2,4	4,8	2,2	2,2	1,3	1,4	1,3
Агломелочь и окалина	5,0	4,6	5,0	4,8	4,4	4,6	2,9	4,3	4,3	3,6	3,1	3,1
Колюшниковая пыль и шлак ВФУ	3,3	3,1	3,3	3,2	2,9	3,1	2,3	2,9	2,9	2,8	2,4	2,3
Переработанный конвертерный шлак	1,4	1,3	1,4	1,3	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1
Возврат	24,9	25,0	24,9	25,0	25,0	25,0	24,5	25,0	25,0	24,7	24,6	24,9
Известняк	0,4	5,6	0,4	3,1	9,5	6,6	9,7	10,6	10,6	12,6	10,9	12,5
Доломит	2,1	1,8	2,1	1,9	0,9	1,1	1,1	0,8	0,8	0,8	1,2	1,1
Известь	2,0	1,9	1,9	2,0	1,8	1,9	1,8	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7
Коксик	4,0	4,2	4,1	4,5	4,3	4,4	5,1	4,5	4,5	4,6	4,7	4,8

Таблица 7. Химический состав агломератов

Показатель	Агломерат											
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Fe _{общ}	59,2	55,7	59,4	55,6	54,6	56,5	55,4	54,9	54,5	55,5	52,8	51,4
FeO	19,5	18,6	21,2	21,7	17,2	17,6	17,9	18,0	21,9	16,2	11,2	11,6
Fe ₂ O ₃	63,1	59,0	61,4	55,5	59,0	61,3	59,4	58,55	53,7	61,4	63,1	60,6
SiO ₂	6,7	8,4	6,3	6,8	7,4	6,5	7,2	6,8	6,6	5,7	5,6	4,9
Al ₂ O ₃	1,4	1,6	1,6	1,5	1,6	1,5	1,7	1,6	1,6	1,4	1,6	1,5
CaO	7,1	10,4	7,7	8,8	11,9	10,1	11,5	12,6	12,7	13,1	14,5	15,2
MgO	1,7	1,8	1,7	1,7	1,9	1,9	1,7	2,0	1,9	1,8	2,3	2,3
CaO/SiO ₂	1,1	1,2	1,2	1,3	1,6	1,6	1,6	1,9	1,9	2,3	2,6	3,1

Металлургические свойства агломератов системы «основность - свойства».

Результаты оценки качества агломератов системы «основность - свойства» приведены в *таблице 8*, на *рисунках 6...7* показана тенденция изменения металлургических свойств с ростом основности аглошихты. По опытным точкам проведена линия тренда и показано уравнение регрессии.

Для технологических и шихтовых условий ММК *интервал критической прочности* имеет границы основности 1,4...1,8, минимум прочности приходится на основность 1,6. Отмечено, что максимум восстановимости находится в пределах *интервала критической прочности*, при этом наибольшей восстановимостью обладают агломераты основности от 1,5 до 2,3. Полученные тенденции вполне закономерны и объясняются изменением минералогического состава агломератов с ростом CaO в шихте.

Таблица 8. Металлургические свойства агломератов разной основности

Показат.	Агломерат											
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
G, %	59,6	61,1	62,8	60,8	56,9	56,0	56,5	61,1	65,0	66,5	66,1	75,5
g, %	6,7	5,8	6,3	5,8	4,9	5,7	5,5	4,8	4,7	5,1	4,3	3,8
RI, %	66,4	н/о	н/о	68,1	93,7	н/о	н/о	н/о	92,8	87,6	79,2	59,6

Механизм минералообразования в агломератах разной основности.

Общеизвестно, что при низкой основности (1,1...1,2) статистически преобладающими минералами железорудного агломерата являются магнетит, силикатные фазы и стекло. Фрагмент минералогического состава низкоофлюсованных агломератов представлен на *рисунке 8*.

Расплавы, формирующиеся в разных объемах агломерата, отличаются по своему составу и представляют многокомпонентную систему. При этом относительное количество оксидов железа в них существенно ниже, а содержание CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO выше, чем в составе исходной шихты, поскольку большая часть рудных зерен проходит лишь через пластичное состояние. Существенной особенностью агломерационных расплавов является то, что они содержат различное количество Fe²⁺ и Fe³⁺, которое изменяется в зависимости от парциального давления кислорода. Известно, что в системе Fe₂O₃-FeO-CaO-SiO₂ активность ионов кальция повышается в присутствии Fe³⁺, а активность кремния — при преобладании в расплаве ионов Fe²⁺. Поэтому при равном соотношении оксидов кальция и кремния конечный продукт кристаллизации агломерационного расплава зависит от уровня парциального давления кислорода при охлаждении: высокое его значение способствует ферритообразованию, низкое — образованию силикатов. В высокоофлюсованных агломератах, независимо от уровня парциального давления кислорода, в присутствии большого количества Ca²⁺ активируются ионы Fe³⁺.

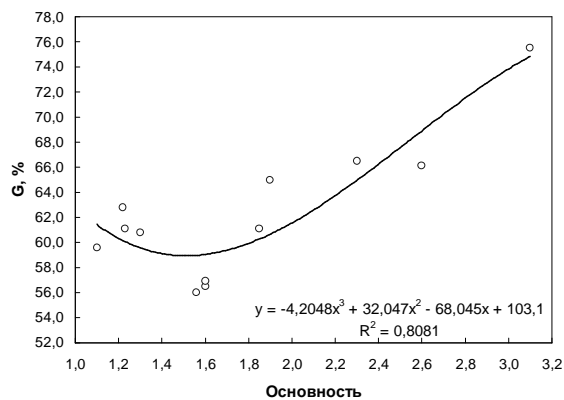


Рисунок 6. Влияние основности на холодную прочность агломератов:
 R^2 – коэффициент детерминации,
 y – холодная прочность (G),
 x – основность

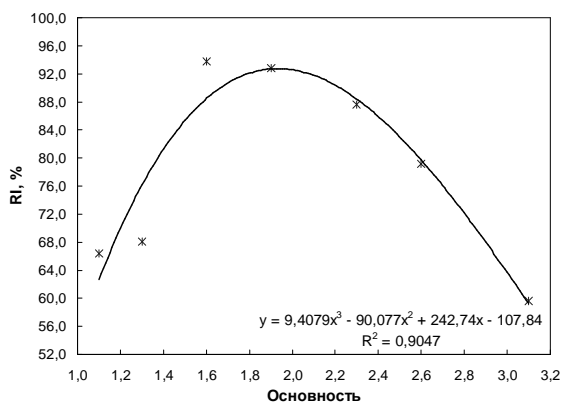


Рисунок 7. Влияние основности на восстановимость агломератов:
 R^2 – коэффициент детерминации,
 y – степень восстановления (RI), x – основность

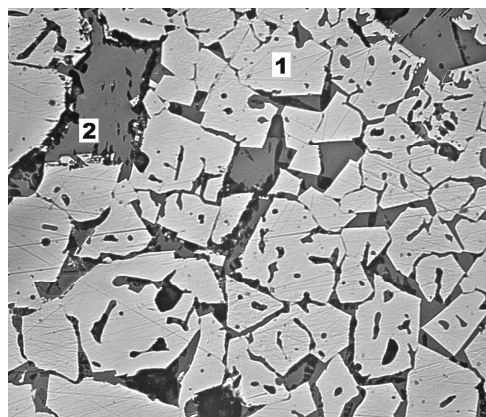


Рисунок 8. Фрагмент минералогического состава низкоофлюсованных агломератов:
1 – магнетит;
2 – стеклофаза, отраженный свет, увеличение $\times 200$.

При исследовании полупромышленных и промышленных агломератов было отмечено, что по сравнению с агломератами низкой основности в агломератах основности 1,4...1,9 при спекании заметно увеличивается количество расплава, основность которого повышается, а при охлаждении в этих агломератах образуются принципиально иные минеральные композиции. Преобладающей фазой агломератов этой основности остается магнетит. Оптически в образцах наблюдается стеклофаза, Ca_2SiO_4 и алюмосиликоферритные фазы, отличающиеся морфологически: игольчатые и пластинчатые кристаллы (рис. 9). Обе морфологические формы алюмосиликоферритов кальция диагностировались и ранее некоторыми исследователями, но не были детально изучены и оставался не ясным механизм их образования в процессе агломерации. Методом рентгеноспектрального микрозондирования установлено, что пластинчатые и игольчатые алюмосиликоферриты в агломератах основности 1,4...1,9 отличаются по химическому составу, главным образом, по содержанию железа и кальция (табл. 9), и представляют собой широкую гамму твердых растворов на основе полукальциевого феррита $CaFe_4O_7$ ($ASCF_2$), образующегося в малоизученной системе « Fe_2O_3 – FeO – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – MgO ». Образование двух морфологических форм приурочено к разным по химическому составу объемам остывающих расплавов.

Пластинчатые $ASCF_2$ образуются в объемах с минимальным содержанием расплава и приурочены к зернам магнетита. Эти алюмосиликоферриты образуются за счет железа магнетита, в результате взаимодействия расплава с его зернами.

Из объемов высококальциевого железосиликатного расплава образуются игольчатые формы $ASCF_2$. Эти алюмосиликоферриты формируются за счет железа расплава. После их кристаллизации из остаточного высококальциевого расплава следующими выпадают дендриты Ca_2SiO_4 (рис. 10). В результате кристаллизации Ca_2SiO_4 основность остаточного расплава снижается и на его месте при охлаждении остается стеклофаза. Такая последовательность кристаллизации объясняет наличие большого количества Ca_2SiO_4 в агломератах этой основности. Оптически было установлено, что игольчатая форма кристаллизации алюмосиликоферритов встречается только в агломератах основности 1,4...1,9 и только в ассоциации с Ca_2SiO_4 . Максимальное содержание этой композиции наблюдалось в образцах основности 1,6. С ростом основности от 1,6 до 1,9 количество игольчатых алюмосиликоферритов в ассоциации с Ca_2SiO_4 сокращается, а среди ферритных фаз преобладает пластинчатая форма.

От 1,9 до основности 2,3 в составе агломератов происходит постепенное уменьшение $ASCF_2$, поскольку начинают образовываться алюмосиликоферритные фазы с более высоким содержанием кальция: сначала на основе однокальциевого феррита $CaFe_2O_4$ ($ASCF$), а затем на основе двукальциевого феррита $Ca_2Fe_2O_5$ (ASC_2F).

Алюмосиликоферриты на основе $CaFe_2O_4$ постепенно появляются в агломератах, начиная с основности 2,3, и имеют с $ASCF_2$ одинаковую отражательную способность, что не позволяет различить эти фазы оптически.

При основности 2,6 в агломератах полностью пропадают $ASCF_2$, и основной связкой зерен магнетита становятся алюмосиликоферриты на основе однокальциевого и двукальциевого ферритов в ассоциации с трехкальциевым силикатом (алитом) Ca_3SiO_5 (рис. 11).

В таблице 10 представлены результаты, полученные методом мессбауэровской спектроскопии, и показана эволюция алюмосиликоферритных фаз в изученных агломератах с ростом основности. Алюмосиликоферритные фазы в агломератах разной основности, помимо мессбауэровской спектроскопии, диагностированы методом рентгеноспектрального микрозондирования, по данным которого рассчитаны кристаллохимические формулы алюмосиликоферритов (табл. 9). Отмечено, что $ASCF_2$ образуются в системе « $Fe_2O_3-FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ », в то время как в составе $ASCF$ и ASC_2F отсутствуют FeO и MgO . Все изученные алюмосиликоферритные фазы характеризуются практически одинаковым содержанием алюминия. В настоящей работе на образцах высокоофлюсованных агломератов впервые было установлено наличие твердых растворов на основе одно- и двукальциевого ферритов в системе « $Fe_2O_3-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ », ранее считалось, что эти фазы не образует твердых растворов. Увеличение основности шихты до 3,1 приводит к практически полному перераспределению силикатообразующих компонентов между магнетитом, алюмосиликоферритами кальция и алитом.

Взаимосвязь фазового состава и металлургических свойств агломератов разной основности.

Вопрос влияния основности на металлургические свойства агломерата изучен достаточно широко многими исследователями, работы которых привели к похожим выводам, но причины такого изменения металлургических свойств до конца оставались не ясными. В диссертации показано, что наличие *интервала критической прочности* закономерно и объясняется присутствием в составе агломератов игольчатой формы $ASCF_2$, которая кристаллизуется исключительно в ассоциации с Ca_2SiO_4 . В этом интервале минералогический состав резко изменяется и носит *переходный характер* от низкоосновного к высокоосновному. Для разных технологических и шихтовых условий *интервал критической прочности* будет соответствовать такой интервал основности агломератов, при которой в их составе имеются алюмосиликоферриты на основе $CaFe_4O_7$. Максимум восстановимости находится в пределах *интервала критической прочности*, это связано с рыхлой микроструктурой агломератов, которая не препятствует

Таблица 9. Химический состав и расчетные кристаллохимические формулы алюмосиликоферритных фаз агломератов по данным рентгеноспектрального микрозондирования

Осн. агл.	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Формула*	Фаза
1,6	51,3	1,6	71,6	14,3	7,8	3,3	0,3	$(Ca_{0,9}Mg_{0,03}Fe_{0,08})_1(Si_{0,12}Al_{0,06}Fe_{0,79})_4O_7$	$ASCF_2$ (игол.)
	51,4	—	73,5	14,7	7,1	2,9	0,5	$(Ca_{0,93}Mg_{0,04})_1(Si_{0,11}Al_{0,05}Fe_{0,82})_4O_7$	$ASCF_2$ (игол.)
	61,0	6,7	79,8	7,5	2,0	2,5	1,8	$(Ca_{0,49}Mg_{0,16}Fe_{0,34})_1(Si_{0,03}Al_{0,05}Fe_{0,92})_4O_7$	$ASCF_2$ (пласт.)
	57,0	6,3	74,5	10,9	11,1	3,2	1,1	$(Ca_{0,63}Mg_{0,09}Fe_{0,28})_1(Si_{0,15}Al_{0,05}Fe_{0,75})_4O_7$	$ASCF_2$ (пласт.)
1,9	52,4	—	75,0	15,4	6,6	2,8	0,3	$(Ca_{0,97}Mg_{0,03})_1(Si_{0,1}Al_{0,05}Fe_{0,83})_4O_7$	$ASCF_2$ (игол.)
	59,7	4,6	80,2	10,3	2,1	2,3	1,0	$(Ca_{0,67}Mg_{0,09}Fe_{0,24})_1(Si_{0,03}Al_{0,04}Fe_{0,92})_4O_7$	$ASCF_2$ (пласт.)
2,3	57,5	2,0	79,4	11,7	3,7	2,7	0,3	$(Ca_{0,75}Mg_{0,03}Fe_{0,13})_1(Si_{0,06}Al_{0,05}Fe_{0,89})_4O_7$	$ASCF_2$ (пласт.)
	45,1	—	64,5	27,1	5,5	2,9	—	$Ca_{0,98}(Si_{0,09}Al_{0,06}Fe_{0,83})_2O_4$	$ASCF$ (пласт.)
3,1	34,4	—	51,0	41,2	3,2	3,3	—	$Ca_{1,97}(Si_{0,07}Al_{0,09}Fe_{0,83})_2O_5$	ASC_2F (пласт.)
	32,9	—	49,0	42,8	3,2	4,3	—	$Ca_{2,03}(Si_{0,07}Al_{0,11}Fe_{0,79})_2O_5$	ASC_2F (пласт.)
	40,2	—	57,4	27,3	6,7	2,9	—	$Ca_{1,03}(Si_{0,12}Al_{0,06}Fe_{0,78})_2O_4$	$ASCF$ (пласт.)

* Fe_{общ} рассчитано на FeO и Fe₂O₃. Количеством FeO задавались исходя из формулы феррита A_nB_mO_p, где в группу B входили Si⁴⁺, Al³⁺ и Fe³⁺, в группу A – Ca²⁺, Mg²⁺. Для расчета $ASCF_2$ m=4, n=1; для $ASCF$ m=2, n=1; для ASC_2F m=2, n=2.

Таблица 10. Распределение Fe_{общ} по фазам в агломератах разной основности по данным мессбауэровской спектроскопии

Агломерат	Основность	Fe _{общ}	Распределение Fe _{общ} по фазам					
			Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Силикаты	$ASCF_2$	$ASCF$	ASC_2F
11	1,1	59,2	5,30	48,80	3,90	1,20	—	—
12	1,2	55,7	2,10	50,20	1,50	1,80	—	—
14	1,3	55,6	4,00	44,90	5,00	1,80	—	—
15	1,6	54,9	3,60	40,80	6,60	3,60	—	—
18	1,9	54,5	1,60	42,20	3,30	7,40	—	—
20	2,3	55,5	2,70	44,20	3,10	4,30	1,30	—
21	2,6	52,8	—	43,60	3,00	—	3,40	2,90
22	3,1	51,4	—	39,60	2,80	—	3,80	5,20



Рисунок 9. Фрагмент участка микроструктуры агломератов основности 1,4...1,9:

1 — магнетит;
2 — пластинчатый $ASCF_2$;
3 — игольчатый $ASCF_2$ в ассоциации с Ca_2SiO_4 , отраженный свет, увеличение $\times 200$

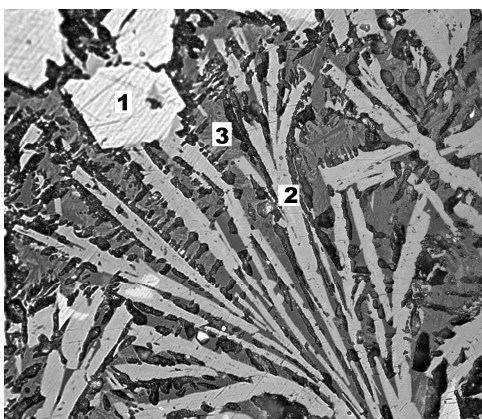


Рисунок 10. Ассоциация игольчатых алюмосиликоферритов с Ca_2SiO_4 в агломератах основности 1,4...1,9:

1 — магнетит;
2 — игольчатый $ASCF_2$;
3 — Ca_2SiO_4 в стеклофазе, отраженный свет, увеличение $\times 1000$

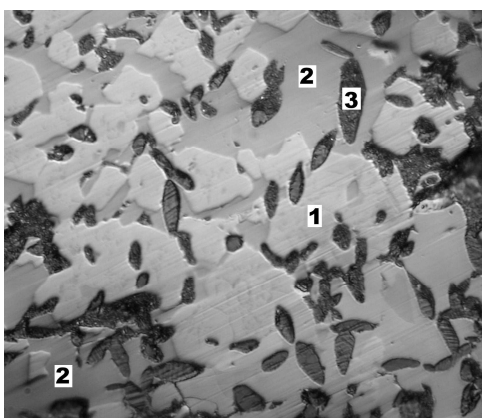


Рисунок 11. Фрагмент минералогического состава агломератов основности 2,6...3,1:

1 — магнетит; 2 — $ASCF_2$;
3 — алит, отраженный свет, увеличение $\times 500$

прохождению газа-восстановителя к зернам железосодержащих минералов. К тому же известно, что высокожелезистые алюмосиликоферриты на основе $CaFe_4O_7$, в особенности игольчатая модификация, имеют показатели восстановимости больше, чем магнетит и высококальциевые алюмосиликоферриты на основе одно- и двухкальциевых ферритов.

Для шихтовых и технологических условий ММК *интервал критической прочности* соответствует основности от 1,4 до 1,8. Минимальную прочность имеет агломерат основности 1,6, в минералогическом составе которого распространена композиция игольчатых $ASCF_2$ в ассоциации с Ca_2SiO_4 . Использование такого агломерата в промышленности рекомендуется исключить. Для этого необходимо соответствующим образом подбирать основность и количество окатышей в доменной шихте, чтобы производить агломерат низкой (1,1...1,2) или высокой (1,9...2,3) основности, или использовать в доменной шихте помимо окатышей два вида агломератов разной основности (1,1...1,2 и 1,9...2,3) в необходимом соотношении. Использование в доменной шихте прочных агломератов разной основности с применением современных методов загрузки доменной печи позволит повысить эффективность доменной плавки.

ВЫВОДЫ

1. В работе установлено влияние трех основных генетических типов железорудных компонентов на минералогический состав и металлургические свойства агломератов основности 1,6 для сырьевых и технологических условий ММК. Предложена гипотеза определяющего влияния генетических типов железорудных компонентов шихты на качество агломератов одинаковой основности.

2. Применение симплекс-центроидного метода для анализа качества агломератов, спеченных из многокомпонентных шихт, позволило получить диаграммы, отражающие тенденцию изменения металлургических свойств агломератов. Применение диаграмм подобного типа может быть использовано для производства агломератов с заранее заданными свойствами.

3. Для оценки степени развития окислительно-восстановительных процессов при спекании агломератов генетической системы, методом месбауэровской спектроскопии было найдено распределение общего железа между основными фазами агломератов и количественный анализ Fe^{3+} и Fe^{2+} .

4. Анализ данных рентгеноспектрального микрозондирования фазы магнетита позволил установить, что с увеличением глубины взаимодействия компонентов шихты в решетке магнетита агломератов основности 1,6 возрастает количество изоморфных примесей, что отражается на металлургических свойствах агломератов и в первую очередь на восстановимости. Наибольшее количество примесей содержат магнетиты агломерата, целиком спеченного из техногенных компонентов.

5. Методами рентгеноспектрального микрозондирования и мессбауэровской спектроскопии диагностированы алюмосиликоферритные фазы промышленных и полупромышленных агломератов. Было установлено, что две различные морфологические формы алюмосиликоферритов на основе полукальциевого феррита (игльчатая и пластинчатая) имеют отличия в своем химическом составе, находясь в пределах области твердых растворов на основе полукальциевого феррита в системе « $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ».

6. Предложен новый механизм ферритообразования в процессе агломерации шихт разной основности, заключающийся в последовательном образовании алюмосиликоферритных фаз на основе полу-, одно- и двукальциевого ферритов.

7. Установлены причины падения холодной прочности в узком интервале основности агломератов и доказано, что неизбежное образование Ca_2SiO_4 , является следствием первичной кристаллизации из расплава алюмосиликоферритов на основе CaFe_4O_7 , результатом чего является появление *интервала критической прочности*. Отмечено, что двукальциевый силикат в агломератах основности 1,4...1,9 встречается исключительно в ассоциации с игльчатой формой этих алюмосиликоферритов.

8. Применительно к технологическим и шихтовым условиям ММК установлен *интервал критической прочности* агломератов, соответствующий основности 1,4...1,8. Рекомендовано избегать промышленного производства агломерата основности 1,6, который имеет наименьший показатель холодной прочности из-за наличия в его минералогическом составе композиции игльчатых ASCF_2 в ассоциации с Ca_2SiO_4 .

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Новые подходы к повышению качества железорудного сырья / Малышева Т.Я., Долицкая О.А., Мансурова Н.Р. / Сборник докладов V Конгресса обогатителей стран СНГ – М.: Альтекс, том 3, 2005.

2. Исследования фазовых превращений при агломерации железорудного сырья методом мессбауэровской спектроскопии / Коровушкин В.В., Малышева Т.Я., Мансурова Н.Р. / Сборник докладов V Конгресса обогатителей стран СНГ – М.: Альтекс, том 3, 2005.

3. Эволюция фазового состава и микроструктуры агломерата в интервале основности от 1,1 до 3,1 / Т. Я. Малышева, Ю. С. Юсфин, М. Ф. Гибадулин, Н. Р. и др. / Бюллетень научно-технической и экономической информации "Черная металлургия" 2006 №4.

4. Влияние оксида магния на фазовые превращения и металлургические свойства агломерата высокой основности. Малышева Т.Я., Юсфин Ю.С., Гибадулин М.Ф. и др. / Сталь №10, 2006.

5. Сравнительный анализ минералогического состава и металлургических свойств агломератов, полученных из железорудных шихт различных генетических типов. Мансурова Н.Р., Малышева Т.Я., Коровушкин и др. / Металлург №10, 2006.

6. Распределение Mg между фазами в агломератах основности 1,6 / Мансурова Н.Р., Малышева Т.Я., Коровушкин В.В. / Известия вузов. Черная металлургия №11, 2006.

7. Механизм минералообразования и металлургические свойства агломератов основности 1,1-3,1 для шихтовых и технологических условий ММК / Малышева Т.Я., Юсфин Ю.С., Мансурова Н.Р. и др./ Сталь № 02, 2007.

8. Особенности ферритообразования при производстве офлюсованного агломерата / Малышева Т.Я., Мансурова Н.Р. / Сборник докладов VI Конгресса обогатителей стран СНГ – М.: Альтекс, том 1, 2007.

Благодарности

Автор выражает благодарность за поддержку и ценные обсуждения по теме диссертации своему научному руководителю *к.г.-м.н., проф. Малышевой Т.Я.* и заведующему кафедрой *д.т.н., проф. Юсфину Ю.С.*

Автор благодарит заместителя начальника технического управления ОАО «ММК» *Гибадулина М.Ф.*, а также начальника агломерационной лаборатории ЦЛК ОАО «ММК» *Лекина В.П.* и всех ее *сотрудников* за помощь в выполнении работы и благожелательное отношение.