

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИПКОН РАН)

На правах рукописи



ВЕТЮГОВ ДАНИИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО МЕТОДА ОКОМКОВАНИЯ
ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ОСНОВЕ
БЕНТОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Специальность 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Матвеева Тамара Николаевна

Москва 2025 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПОИСК ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ.....	12
1.1. Железные руды и проблемы их рационального использования.....	12
1.2 Методы повышения качества железорудных концентратов.....	17
1.3 Методы повышения качества железорудных окатышей.....	24
1.4 Типы связующих веществ, их преимущества и недостатки.....	35
1.5 Мировой опыт применения композиционных связующих.....	41
Выводы по главе 1.....	48
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	50
2.1 Материалы исследований.....	51
2.1.1. Железорудные концентраты.....	51
2.1.2. Bentonитовые глины.....	52
2.1.3. Бентополимерные композиции.....	55
2.2 Методы исследований шихтовых материалов.....	58
2.2.1. Порядок проведения лабораторных испытаний.....	59
2.2.2. Метод определения удельной поверхности.....	59
2.2.3. Метод определения скорости капиллярного всасывания и радиуса капилляра.....	60
2.2.4. Определение изменения краевого угла смачиваемости поверхности магнетита при увеличении концентрации связующего.....	61
2.2.5. Методики определения индекса набухания, набухаемости и эффективной вязкости.....	62
2.2.6. Метод проведения рентгенофазового анализа бентополимерных композиций.....	64
2.2.7. ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (ИКФС, FTIR).....	65
2.3 Методики проведения лабораторных экспериментов по применению БПК в процессе окомкования железорудных концентратов.....	65
2.3.1 Методика расчета шихты для лабораторного окомкования.....	65
2.3.2 Метод определения гранулометрического состава сырых окатышей.....	68
2.3.3 Метод определения прочности на раздавливание сырых окатышей.....	68
2.3.4 Метод определения прочности на сбрасывание сырых окатышей.....	69
2.3.5 Метод определения пористости сухих окатышей.....	69
2.4 Методика проведения лабораторного обжига железорудных окатышей.....	70
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА БПК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКАТЫШЕЙ.....	73
3.1 Активация бентонитовой глины кальцинированной содой, кинетика процесса.....	73

3.2 Взаимодействие бентонитовой глины с полимером	78
3.3 Лабораторные исследования влияния бентополимерных композиций на процессы окомкования и обжига	83
3.3.1 Экспериментальное исследование процесса окомкования доизмельченного железородного концентрата Стойленского ГОКа: БПК-1Х, БПК-3Х.....	85
3.3.2 Исследование по окомкованию высококачественного железородного концентрата АО «ССГПО» с применением БПК-1Х и высококачественного Таганского бентонита	92
Выводы по главе 3.	96
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА БПК НА СТРУКТУРУ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКАТЫШЕЙ.....	98
4.1 Применение различных составов БПК при окомковании и обжиге DR окатышей из дообогащённого концентрата. Влияние БПК-4Х на металлургические свойства окатышей для прямого восстановления.	98
4.2 Исследование влияния БПК-1А на комплекс металлургических свойств окатышей Стойленского ГОКа для доменной печи.	108
4.2.1 Исследование влияния БПК-1А на металлургические свойства окатышей, подверженных термоупрочнению в пробниках на действующей обжиговой машине.	108
4.2.2 Исследование влияния БПК-1А на структуру окатышей	114
4.3 Промышленное применение БПК.....	121
4.3.1 Термостойкость БПК	121
4.3.2 Рекомендации по применению БПК в текущей технологии	125
4.3.3 Результаты промышленных испытаний опытной партии БПК-1А на Стойленском ГОКе.....	128
4.4 Оценка экономической эффективности применения бентополимерной композиции при производстве железородных окатышей из концентрата Стойленского ГОКа.....	129
Выводы по главе 4.	133
Заключение	134
Приложения	137
Список литературы	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Железорудная промышленность является одной из ключевых областей национальной экономики. Железорудное сырье служит фундаментом для развития машиностроения, металлообрабатывающей и строительной отрасли, является основным источником металла, используемого при производстве товаров повседневного спроса – от бытовой техники до автомобилей, кораблей и железнодорожного транспорта, включая стальные конструкции и многое другое.

Предприятия по добыче, обогащению и металлургии железорудного сырья отличаются крупными масштабами производства, высокой материало- и энергоемкостью. Они потребляют 90% коксующегося угля (около четверти от всего добываемого угля), по разным оценкам от 15 до 50% промышленной электроэнергии, и от 12 до 25% природного газа, а также обеспечивает до 20% грузооборота железнодорожного транспорта [1] [2].

Для российских железорудных горно-обогатительных комбинатов, перерабатывающих преимущественно бедные и труднообогатимые руды по схеме: добыча – обогащение – окомкование – обжиг, совершенствование технологических процессов является жизненно необходимым условием при высокой конкуренции с зарубежными компаниями за рынки сбыта высококачественных железорудных концентратов и произведенных на их основе железорудных окатышей высокого качества.

Железорудные концентраты получают в результате обогащения железной руды, используя схемы, включающие процессы измельчения и мокрой магнитной сепарации в слабых полях. Размер частиц концентрата составляет менее 0,05 мм (с содержанием фракции -0,045 мм до 100%), поэтому тонкодисперсный концентрат подвергается окускованию. Из применяемых на сегодняшний день технологий окускования известны: агломерация (производство агломерата), окомкование (производство окатышей), брикетирование (производство брикетов).

Ключевые преимущества использования железорудных окатышей обусловлены интеграцией производственных процессов и значительным

укреплением промышленных и экономических связей между разными регионами планеты. Можно утверждать, что перевозки сырья будут осуществляться все чаще и на все большие расстояния, причем экономически целесообразно транспортировать именно железорудные окатыши. Такого мнения уже долгое время придерживается большинство экспертов [3].

Повышение ценности железорудного сырья за счет изменения его технологических свойств считается значимым в случае снижения себестоимости металла. Основными путями повышения экономической эффективности производства служат снижение удельного расхода энергоресурсов, замена дорогостоящих ресурсов на дешевые, повышение производительности. Методы повышения качества железорудных окатышей направлены на улучшение их химического состава (обогащение, офлюсование, добавка специфичных компонентов и их комбинирование), структуры, физических и механических свойств (повышение пористости, прочности, получение заданного гранулометрического состава) [4].

Таким образом, научное обоснование и разработка высокоэффективного метода окомкования железорудных концентратов с получением высококачественных окатышей весьма актуальны.

Большой вклад в совершенствование процессов обогащения железных руд и окускования железорудных концентратов внесли: Чижикова В.М.; Никитченко Т.В.; Журавлев Ф.М.; Павловец В. М.; Пелевин А.Е.; Гзогян Т.Н.; Kawatra S.K.; De Moraes S.L.; Sivrikaya O.; Zhang X и др.

Цель работы заключается в разработке высокоэффективного метода окомкования железорудных концентратов с применением бентополимерных композиций для повышения массовой доли железа и снижения содержания кремния, модифицирования структуры, оптимизации гранулометрического состава и прочностных характеристик железорудных окатышей.

Идея работы заключается в создании и использовании рациональных составов бентополимерных композиций, позволяющих снизить расход основного связующего - бентонита, повысить качество железорудных окатышей по

содержанию железа и кремния и улучшить их физические и механические свойства, что в целом обеспечит технологическое преимущество и экономическую эффективность работы железорудных горно-обогатительных комбинатов.

Методология и методы исследований.

Методологической основой являлись работы отечественных и зарубежных ученых в области окомкования железорудных концентратов, в том числе Никитченко Т.В. [3], Тлеугалубов С.М. [5], Большаков В.И. [6], Дудко В.А. [7], De Moraes S.L. [8] [9], Hongxing Z. [10], Sivrikaya O. [11] [12], Liu H. [13], Claremboux V. [14], Kotta A.B. [15], Вайнштейн Р.М. [16]. При проведении исследований использовался комплексный подход, основанный на применении ряда методов научного познания и комплекса экспериментальных исследований, обеспечивающих надежность и воспроизводимость результатов. Ниже представлены основные этапы исследований.

Теоретический анализ и постановка проблемы.

Первым этапом проведен литературный обзор и анализ действующей нормативной документации, научных публикаций и отраслевых отчетов по технологии обогащения железных руд и процессам окомкования железорудных концентратов. На основании этих данных были сформированы задачи исследования, направленные на выявление перспективных направлений развития технологий окомкования железорудных концентратов.

Постановка экспериментов.

Следующий этап включал проведение комплекса лабораторных исследований. Была разработана и описана методика, по которой проверялась работоспособность предложенных бентополимерных композиций. Проводилось тестирование качества окатышей, произведенных с использованием новых связующих веществ и последующим сравнением с технологическими характеристиками окатышей, произведенных по стандартной технологии.

Исследования физических и механических свойств исходных материалов и продуктов окомкования и обжига, в том числе:

- рентгенографический анализ фазового состава бентополимерных композиций;
- инфракрасная спектроскопия молекулярной структуры бентополимерных композиций;
- измерения прочности и пористости окатышей.

Затем исследовали металлургические свойства обожженных железорудных окатышей, полученных с применением новых составов бентополимерных композиций в условиях, близких к условиям рабочей зоны доменной печи.

Проведение полупромышленных испытаний заключалось в получении окатышей в лаборатории и их последующем обжиге в действующей обжиговой машине.

Результаты лабораторных работ явились основанием для проведения укрупненных (опытно-промышленных) испытаний разработанного метода окомкования железорудных концентратов с применением новой бентополимерной композиции в условиях действующей технологии Стойленского ГОКа (объем пробной партии составил 483 тонны БПК-1А).

Технико-экономический анализ.

Для оценки экономической целесообразности внедрения новых технологий проведен анализ затрат и доходов, связанных с применением бентополимерных композиций при производстве высококачественных железорудных окатышей.

Заключение и рекомендации.

Заключительный этап включал обработку и интерпретацию полученных теоретических и экспериментальных данных, формулирование выводов и разработку рекомендаций по внедрению разработанного метода в действующий производственный процесс окомкования на железорудных комбинатах. Сформулированы основные преимущества разработанной технологии.

Объектом исследования является процесс окомкования железорудных концентратов с использованием бентополимерных композиций различного состава.

Предметы исследования: физико-химические свойства железорудных концентратов, бентонитовых глин и созданных на их основе бентополимерных композиций, технологические параметры процесса окомкования, физико-химические, физические и механические свойства железорудных окатышей, полученных на основе бентополимерных композиций различного состава.

Задачи исследования:

1. Анализ современного состояния технологий производства железорудных концентратов и поиска эффективных методов повышения качества железорудных окатышей.
2. Разработка новых составов бентополимерных композиций
3. Лабораторные исследования влияния бентополимерных композиций на физико-химические, физические и механические свойства окатышей.
4. Проведение промышленных испытаний опытной партии БПК-1А

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм действия ксантан-модифицированной бентонитовой глины заключается в формировании пластичной структуры сырых окатышей за счет повышения реологических свойств связующего благодаря внутримолекулярным взаимодействиям и электростатическому отталкиванию между слоями полимера и монтмориллонита.

2. Состав бентополимерных композиций (БПК) на основе высококачественных бентонитовых глин и синтетических полимеров – полиакриламида, высоковязкой полианионной целлюлозы и ксантановой камеди обеспечивает повышение эффективной вязкости связующего более чем на 50%, что приводит к увеличению выхода контрольного класса крупности сырых окатышей $-12,5+10,0$ мм в процессе окомкования.

3. Применение БПК-1А в качестве связующего приводит к формированию структуры окатышей с меньшей степенью оплавленности, перераспределению эквивалентных диаметров пор с увеличением в 2 раза количества мелких пор (0,1-0,3 мкм) по сравнению с базовым связующим

бентонитом и обеспечивает повышенные металлургические свойства готовых окатышей.

4. Способ окомкования железорудных концентратов с применением бентополимерной композиции БПК-1А обеспечивает повышение содержания Fe на 0,2%, снижение содержания SiO₂ на 0,19% при снижении на 30 % расхода бентонита в процесс окомкования с сохранением прочностных свойств обожженных окатышей.

Научная новизна работы. Получены новые научные данные о механизме формирования высококачественных железорудных окатышей с применением новых бентополимерных композиций на основе бентонитовой глины, полиакриламида, высоковязкой полианионной целлюлозы и ксантановой камеди. Максимальный эффект достигается с использованием БПК-1А, что приводит к формированию структуры окатышей с меньшей степенью оплавленности, перераспределению эквивалентных диаметров пор с увеличением в 2 раза количества мелких пор (0,1-0,3 мкм) по сравнению с базовым связующим бентонитом и обеспечивает повышенные металлургические свойства готовых окатышей. Механизм действия ксантан-модифицированной бентонитовой глины заключается в формировании пластичной структуры сырых окатышей за счет повышения реологических свойств связующего благодаря внутримолекулярным взаимодействиям и электростатическому отталкиванию между слоями полимера и монтмориillonита.

Научное значение работы. На основе выявленного механизма формирования высококачественных железорудных окатышей с применением новых бентополимерных композиций разработан высокоэффективный метод окомкования железорудных концентратов, обеспечивающий повышение массовой доли железа и снижение содержания кремния, оптимизацию гранулометрического состава и прочностных характеристик железорудных окатышей.

Практическая значимость - Разработанный способ окомкования железорудных концентратов на основе БПК-1А обеспечивает повышение качества железорудных окатышей за счет увеличения содержания Fe на 0,2% и снижения

содержания SiO₂ на 0,19% при снижении на 30% расхода бентонита и улучшении прочностных характеристик сырых окатышей по сравнению с базовыми показателями при использовании бентонита. Экономический эффект от внедрения новой технологии ожидается за счет снижения потребления бентонита и повышения качества железорудных окатышей. Улучшение металлургических свойств окатышей повысит производительность доменных печей и снизит расход кокса.

Оформлена заявка на полезную модель РК №2025/1384.2 от 16.08.2024. «Способ применения бентополимерных композиций в окомковании железорудного концентрата».

Ожидаемый экономический эффект от увеличения выхода чугуна и снижения расхода кокса при использовании БПК-1А в составе железорудных окатышей Стойленского ГОКа составит 1,5 млрд. руб. в год.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, представленных в работе, обеспечивается научным подходом, использованием современных методов исследований, непротиворечивостью полученных результатов и выводов.

Реализация результатов работы:

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах ИПКОН РАН, международной школе «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр» (г. Москва, 2022), международных совещаниях «Плаксинские чтения» (г. Москва, 2023; г. Екатеринбург, 2025), научном симпозиуме «Неделя горняка» (г. Москва, 2023), Международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, 2023; 2025), Международной научно-практической конференции «Леоновские чтения» (г. Иркутск, 2024), Международный металлургический саммит «Металлы и Сплавы» (г. Алматы, 2023; г. Екатеринбург 2023).

Личный вклад автора заключается в проведении аналитического обзора научно-технической литературы по современному состоянию технологий и методов обогащения железных руд и окомкования железорудных концентратов, постановке цели и задач, разработке методик исследований, разработке оптимальных составов бентополимерных композиций (БПК) и их успешной апробации в лабораторных исследованиях, экспериментальном доказательстве преимуществ использования БПК перед традиционными бентонитовыми связующими, анализе и обобщении полученных результатов, обосновании выводов и подготовке публикаций.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 научных работ, в том числе в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 3, в журналах, индексируемых в Scopus – 3, в зарубежных изданиях – 2, в материалах российских и международных конференций – 7. Подана заявка на полезную модель №2025/1384.2 РК.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 170 наименований, содержит 157 страниц машинописного текста, 8 приложений, 31 рисунок и 34 таблицы.

Автор глубоко признателен научному руководителю диссертационной работы, доктору технических наук Т.Н. Матвеевой за научное руководство, консультации и постоянную поддержку на протяжении всей работы.

Автор выражает искреннюю благодарность академику РАН, доктору технических наук, профессору В.А. Чантурия, доктору технических наук В.Г. Миненко, кандидатам технических наук А.Л. Самусеву и А.Ю. Каркешкиной, кандидатам геолого-минералогических наук Е.В. Копорулиной и В.А. Минаеву, коллективу лаборатории теории разделения минеральных компонентов ИПКОН РАН за оказанную консультативную и практическую поддержку при проведении аналитических и экспериментальных исследований.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПОИСК ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

1.1. Железные руды и проблемы их рационального использования

Россия занимает второе место в мире по запасам железной руды, уступая только Бразилии. Запасы категорий $A+B+C_1+C_2$, учтенные «Государственным балансом полезных ископаемых» по состоянию на 01.01.2020 г., достигают 112 млрд т, ресурсы наиболее достоверной категории P_1 оцениваются в 96,2 млрд т. При этом качество железорудного сырья в России заметно ниже, чем в других странах, обладающих значительными запасами этого сырья (например, Бразилии, Австралии и Индии).

Основу российской железорудной базы составляют железистые кварциты (более 52% запасов категорий $A+B+C_1$ от запасов железных руд Российской Федерации), руды со средним содержанием железа общего – около 34% и требующие обогащения. Запасы месторождений богатых гематит-сидерит-мартитовых руд Курской магнитной аномалии (КМА) составляют около 30 млрд т (категории $A+B+C_1+C_2$), но из-за сложных условий залегания только шестая их часть может быть вовлечена в разработку [17].

Железная руда и окатыши являются важным сырьем для производства чугуна и стали. В последние годы добыча железосодержащих руд растет совместно с растущим спросом на сталь в развивающихся странах, таких как Китай и Индия. Однако количество богатых железных руд в месторождениях снижается, и низкосортные железные руды вовлекаются в переработку все в больших объемах. Такие руды предполагают тонкое измельчение для раскрытия зерен целевых минералов, поэтому готовые железорудные концентраты имеют крупность 85-90% кл.- 71 мкм и подвергаются гранулированию либо в окомкователях, либо на агломерационной машине.

На сегодняшний день, вследствие истощения запасов богатой железной руды, объем использования железорудного сырья, поступающего непосредственно на производство стали без предварительного обогащения, значительно сократился

и стал минимальным. К таким видам сырья относятся доменная руда и агломерационная руда (аглоруда). Доменная руда после дробления и сортировки сразу идет на доменное плавление. Аглоруду же получают посредством сухой магнитной сепарации из мелкораздробленной железной руды размером $-15(25)+0$ мм. Однако аглоруду с необходимым содержанием железа можно производить не из любой руды. Именно поэтому она остается востребованной. Добавление аглоруды в шихту из мелкого железорудного концентрата способствует созданию более прочного агломерата при меньших количествах «возврата» (мелочи).

Руды делятся на богатые (содержание железа свыше 50%) и бедные (содержание железа меньше 25%), которые нуждаются в обогащении. Важнейшими показателями качественных характеристик богатых руд являются содержание и пропорции нерудных примесей (шлакообразующих элементов), измеряемых через коэффициент основности и кремневый модуль. В зависимости от величины коэффициента основности (соотношения сумм оксидов кальция и магния к суммарному содержанию оксидов кремния и алюминия) железные руды и их концентраты классифицируются на кислые (меньше 0,7), самофлюсующиеся (0,7-1,1) и основные (более 1,1). Самофлюсующиеся руды считаются лучшими: кислым рудам, в отличие от основных, требуется добавка большего объема известняка (флюса) в доменную шихту. Использование железных руд ограничено видами с кремневым модулем (отношением содержания оксида кремния к оксиду алюминия) ниже 2.

К бедным рудам относятся титаномagnetитовые, magnetитовые кварциты с содержанием железа от 10-20%, мартитовые, гематитовые и гематитовые кварциты с содержанием железа более 30%, а также сидеритовые, гидрогетитовые и гидрогетит-лептохлоритовые руды с содержанием железа свыше 25%. Минимально допустимое количество общего и magnetитового железа для конкретного месторождения определяется условиями эксплуатации, техническими возможностями и экономическими факторами.

Руды, требующие обогащения, подразделяются на легкообогатимые и труднообогатимые, что зависит от их минерального состава и текстурно-

структурных особенностей. К легкообогатимым рудам относятся магнетитовые руды и магнетитовые кварциты, к труднообогатимым – железные руды, в которых железо связано со скрытокристаллическими и коллоидальными образованиями, в них при измельчении не удастся раскрыть рудные минералы из-за крайне мелких размеров и тонкого прорастания с нерудными минералами.

В России преимущественно разрабатываются и обогащаются три промышленных типа руд: магнетитовые (железистые) кварциты, скарновые магнетитовые и титаномagnetитовые руды. Разделение железных руд на промышленные категории осуществляется исходя из их геологического происхождения и химического состава.

Магнетитовые кварциты отличаются высоким содержанием железа (Fe) – более 25% и диоксида кремния (SiO_2) – более 35%. Повышенное содержание SiO_2 (более 5-6%) в концентратах делает их менее ценными с точки зрения металлургии, хотя содержание Fe в концентратах достигает 65-67%, что превышает показатели концентратов, полученных из других типов руд. Железистые кварциты содержат большое количество гематита. Увеличение комплексного использования железорудного сырья при переработке железистых кварцитов возможно благодаря извлечению второго железосодержащего (гематитового) концентрата. Руды магнетитового промышленного типа составляют около 14% запасов кат. А+В+С₁ России (8,4 млрд т).

Скарновые магнетитовые руды обладают пониженным уровнем содержания SiO_2 (менее 30-35%) и увеличенной долей Fe (более 20%). Получаемые из них концентраты (62-66% Fe) выделяются низким содержанием SiO_2 (менее 6%), что увеличивает их металлургическую ценность. Если такие руды содержат значительные объемы других ценных минералов (помимо Fe), их выделяют в отдельные продукты, повышая эффективность использования железорудного сырья. Примером может служить Ковдорский ГОК, производящий апатитовый и бадделеитовый концентраты. Также возможен выпуск медного концентрата, как это делается на Высокогорском ГОКе. Большая часть запасов месторождений магнетитовых руд скарнового типа разведана в Сибирском федеральном округе в

Горной Шории, Кузнецком Алатау и Горном Алтае. На территории округа запасы кат. А+В+С₁ составляют 12,6% общих запасов, добыча – 4,4% от добычи в России.

Титаномагнетитовые руды отличаются относительно низким содержанием Fe (15,5-16%) и SiO₂ (менее 35%), однако в них присутствует повышенная концентрация TiO₂ и V₂O₅. Из таких руд получают концентраты (61,2-62,3%), агломерат и окатыши, характеризующиеся низким уровнем SiO₂ (менее 4-5%) и значительным содержанием V₂O₅, что придает им большую металлургическую ценность. Титан, присутствующий в концентратах (2,5-3,0% TiO₂), считается нежелательной примесью, поскольку его высокая концентрация затрудняет вывод шлаков из доменных печей из-за его тугоплавкости. Ванадий извлекается из продуктов переработки концентратов с использованием пиро- и гидрометаллургических методов [18]. Руды титаномагнетитового промышленного типа занимают второе место в российской сырьевой базе железных руд (более 15% запасов кат. А+В+С₁ страны). По масштабу запасов титаномагнетитовых руд Уральская железорудная провинция не имеет аналогов в мире.

Руды остальных промышленных типов занимают значительно меньшую долю в сырьевой базе железных руд России. С учетом прироста в результате геологоразведочных работ, добычи и потерь при добыче запасы железных руд категорий А+В+С₁ в 2019 году уменьшилось относительно предыдущего года на 344 тыс. т; категории С₂ – на 56 тыс. т.

Россия занимает пятое место в мире по добыче железорудного сырья. Добыча железных руд в 2019 году составила 346,6 млн т, еще 19,3 тыс. т получено из техногенных образований. В 2019 году добыча железных руд велась на 47 месторождениях. Около 84% российского производства железорудного сырья обеспечивают четыре холдинга – АО ХК «Металлоинвест», «ЕвразГруп С. А.», ПАО «Северсталь», ПАО «НЛМК».

Опыт металлургических предприятий показывает, что наилучшим сырьем для доменного процесса являются окатыши с высоким содержанием общего железа – 65-66% и низким уровнем диоксида кремния – 4-4,5%. Технология прямого восстановления железа предъявляет еще более строгие требования: массовая доля

SiO_2 должна составлять порядка 2,5-3%, при этом общее содержание железа должно достигать 66-67%.

Для сравнения необходимо обозначить содержание SiO_2 в продуктах зарубежного производства, например, шведского горно-обогатительного комбината Luossavaara-Kiirunavaara AB (LKAB). Одним из основных продуктов этого ГОКа являются высококачественные окатыши для прямого восстановления – с содержанием диоксида кремния менее 0,75%. В магнетитовом концентрате предельный уровень кремнезема составляет 0,55%. Это обеспечивается, главным образом, высоким содержанием железа в исходной руде, и содержанием в ней SiO_2 в районе 3,09% [19].

На долю Австралии приходится 28,7% мировых запасов железной руды, и 34,6% мирового объема производства железорудного сырья. Большая часть австралийских железных руд представлены гематитом с содержанием Fe до 65%. После добычи такая руда проходит простой процесс переработки с использованием методов дробления и грохочения. В результате получается «руда прямой отгрузки» (DSO), готовая для использования в металлургическом производстве без дополнительной переработки.

На Бразилию приходится 18% мировых запасов железной руды, и 15% мирового производства железорудного сырья. Бразильские железные руды характеризуются низким содержанием вредных примесей: кремнезёма, глинозёма и серы. В пределах «Железорудного четырёхугольника» (штат Минас-Жерайс), распространены обогащённые в зоне гипергенеза гематит-мартитовые (63-69% железа) руды (Рейтинг Железные руды мира).

Недостаточное извлечение железа, находящегося в составе немагнитных минералов, является основным препятствием на пути к эффективному и рациональному освоению железорудных месторождений в России. Потери металла обусловлены, прежде всего, отсутствием приемлемой технологии доизвлечения немагнитных минералов, как в случае гематита из хвостов магнитной сепарации в товарный концентрат.

Потенциал производства гематитового концентрата из хвостов технологического процесса огромен. Например, на Михайловском ГОКе помимо хвостов текущего производства (за год обогатительное производство образует около 27 млн т), есть «лежалые» хвосты [21].

В техногенном месторождении ОАО «Михайловский ГОК» (хвостохранилище) складировано около 563 млн. тонн переработанных и готовых к дальнейшей переработке отходов обогатительного производства. При содержании железа общего в пробе 25-27% содержание теоретически извлекаемого железа, представленного гематитом, составляет всего лишь 14-18%. Для извлечения гематита и производства концентрата приемлемого качества с массовой долей железа не менее 56-58% необходимо выделить в конечный концентрат не менее 90% минерала гематита. Таким образом, задача получения гематитового концентрата из железорудных хвостов Михайловского ГОКа представляется чрезвычайно сложной. Решение данной задачи требует получения практически мономинерального гематитового концентрата из очень тонкого материала в присутствии большого количества сростков гематита и минералов пустой породы из минерального комплекса с близкими физическими и физико-химическими свойствами, связанными с включением железа в кристаллическую решетку практически всех минералов железорудных хвостов. При этом, усложняющим фактором является невозможность дальнейшего измельчения материала для достижения большего раскрытия сростков минералов из-за высокой стоимости данного передела [22].

1.2 Методы повышения качества железорудных концентратов

Проблема получения высококачественных железорудных концентратов и окатышей становится все более острой с течением времени. За последние 10 лет кардинально изменились требования к качеству продукции, технологическим, экологическим показателям и условиям производства металлургического сырья.

К рыночным основаниям этого явления следует отнести: рост цен на энергоносители, повышение требований к качеству готового продукта, вынужденное увеличение номенклатуры производимой продукции. Также важно

отметить перераспределение объемов производства в сторону увеличения доли высококачественных окатышей, используемых для последующей металлизации – это обуславливается быстрым развитием бескоксовой металлургии. Прогресс в области бескоксовой металлургии ограничен качеством применяемой железорудной шихты, ведь для непосредственного получения металла подходят исключительно высококачественные и чистые концентраты. Схема производства «прямое восстановление – электрическая плавка» признана более эффективной по сравнению с традиционным процессом «доменное производство – выплавка стали» [23].

Выплавка стали из железорудных концентратов в основном происходит по схеме «доменная печь – конвертер». Массовая доля железа в исходных концентратах варьируется от 61 до 68%. Металлургическая ценность железных концентратов зависит не только от содержания железа, но и от наличия шлакообразующих (Si, Ca, Mg, Al) и вредных (S, P, As, Zn, Pb, Cu, K, Na) примесей. Повышенный уровень SiO_2 и Al_2O_3 в концентратах требует добавления известняка в шихту для производства агломерата и окатышей, что ведет к увеличению стоимости производства. Вредные примеси либо снижают качество металла, либо осложняют процесс выплавки чугуна, разрушая элементы доменной печи.

Еще одним методом производства стали является применение процессов металлизации концентрата или окатышей (прямое восстановление железа) с последующим расплавлением металлизированного материала в электродуговых печах. Такой способ нередко именуют «внедоменным процессом получения чугуна и стали» [24].

Типичные схемы обогащения главных видов железных руд существенно схожи. Различия состоят в применении специфичных технологий, таких как улучшение качества (доводка) концентрата (например, для железистых кварцитов), или использование метода размагничивания пульпы, благодаря которому удалось повысить эффективность классификации в гидроциклонах и увеличить содержание железа в концентрате на 0,2% на Стойленском ГОКе.

Почти на всех железорудных комбинатах мира, занимающихся переработкой железистых кварцитов, применяется мокрая магнитная сепарация – благодаря своей простоте, надежности и высокой эффективности. Однако у существующих магнитных схем есть существенный недостаток – высокий расход ресурсов на производство и довольно значительная доля диоксида кремния в готовом продукте.

Совершенствование этой технологии в России и странах СНГ в первую очередь направлено на снижение расходов на производство концентрата, что зачастую вызывает повышенные потери полезного компонента вместе с отходами из-за большого числа точек вывода материала при сверхтонком измельчении. Когда число повторных перечисток в основных процессах (магнитная сепарация и дешламация) возрастает, прирост массовой доли железа в промежуточном продукте снижается, тогда как в хвостах этот показатель растет, что связано с многократным использованием одних и тех же механизмов разделения.

Зарубежные предприятия работают по комбинированным схемам: сначала получают грубые концентраты с помощью магнитных методов, а затем используют другие способы обогащения для дальнейшей доводки. Учитывая разнообразие технологических особенностей обрабатываемой руды, зарубежные компании прибегают к различным методам: промывка, отсадка, обогащение на концентрационных столах, винтовом сепараторе и в тяжелых суспензиях, разделение минералов с использованием центробежных сил, магнитное обогащение, флотация и флотогравитация.

Следует отметить, что исследования по производству высококачественной продукции проводились на протяжении многих лет, так как устранение вредных примесей из концентратов, полученных из железистых кварцитов, представляет значительную сложность [25].

Основное увеличение массовой доли железа в концентратах достигается за счет внедрения доводочных операций, таких как тонкое тонкое измельчение и грохочение [26] [27] [28] [29] [30], обратная катионная флотация [31] [32] [33] [34], применение усовершенствованных магнитных сепараторов [35] [36] [37], а иногда и гравитационные методы [38] [39] [40] [41] [42].

Процесс обогащения всех железных руд включает несколько ступеней измельчения и отделения немагнитных отходов (хвостов) с помощью мокрой магнитной сепарации после каждой ступени измельчения, что уменьшает нагрузку на оборудование от стадии к стадии.

На большинстве горно-обогатительных комбинатов сухая магнитная сепарация (СМС) применяется для мелкодробленной руды (размером менее 25 мм) для удаления части пустой породы перед энергозатратными операциями измельчения. Немагнитный продукт СМС после сортировки по размеру часто используется для производства щебня, который становится дополнительным товаром горнодобывающего комплекса. В некоторых случаях СМС проводится при размере кусков -300+0 мм после первого этапа дробления (как на Костомукшском и Кимкано-Сутарском ГОКах) или при размере -80+0 мм после второго этапа дробления (Гороблагодатское рудоуправление) [18]. Применение сухой магнитной сепарации помогает стабилизировать процессы измельчения, магнитного обогащения и дезинтеграции обогащаемого продукта, предоставляя возможность увеличить выход концентрата на 7-10%.

Показатели обогащения магнетитовых руд зависят от состава конкретной руды и содержания магнетита в ней. Магнетитовый концентрат получается после последнего этапа измельчения и финальной операции мокрой магнитной сепарации. Содержание железа в концентрате взаимосвязано с содержанием фракций -0,071 (-0,045) мм. Окончательная степень измельчения промпродукта перед последней стадией мокрой магнитной сепарации колеблется от 70-80% (класс -0,071 мм) до 95-97% (класс -0,045 мм). На большинстве железорудных предприятий используют три стадии измельчения для достижения нужного качества концентрата за счет лучшего раскрытия зерен магнетита при минимальной крупности конечного продукта. Требуемый гранулометрический состав концентрата также диктуется последующими металлургическими процессами. Если из концентрата делают окатыши, его крупность должна составлять минимум 92% класса -0,071 мм. При производстве агломерата крупность концентрата может быть выше.

Содержание железа в конечном продукте положительно коррелирует с количеством магнетита в руде и размерами его зерен. Степень извлечения железа в концентрат зависит от соотношения магнетитового железа к общему ($Fe_{\text{магн}}/Fe$), варьирующегося на российских месторождениях от 0,5 до 0,85. Чем выше эти показатели, тем лучше экономические результаты производства железорудного концентрата.

Главная проблема магнитного обогащения заключается в невозможности переработки тонкодисперсных руд, потому что частицы размером менее 20 мкм имеют относительную магнитную восприимчивость примерно в 2-3 раза ниже, чем у более крупных частиц [43].

В целях повышения качества концентрата на отдельных комбинатах в качестве доводочной операции используется тонкое грохочение. Тонкое грохочение позволяет повысить качество концентрата по содержанию железа и кремнезема, а также исключить переизмельчение магнетита и снизить затраты на измельчение (электроэнергию и мелющие тела). Если магнетит определенного месторождения обладает повышенной коэрцитивной силой (эффект магнитной флокуляции магнетита), то перед классификацией, тонким грохочением и фильтрацией выполняется операция размагничивания пульпы. С помощью операций тонкого грохочения возможно решение следующих технологических задач:

- повышение эффективности работы замкнутого цикла измельчение-классификация путем вывода готового по крупности материала и стабилизации работы измельчительного оборудования посредством применения тонкого грохочения вместо гидроциклонов.
- выделение продуктивного класса крупности для стадийного выделения концентрата перед последней стадией измельчения;
- получение кондиционного концентрата в подрешетном продукте грохотов путем удаления сростков и бедных классов на просеивающей поверхности в надрешетный продукт [44].
- применение тонкого грохочения для повышения качества концентрата [45].

Анализ распределения частиц по крупности показывает, что уже после первой стадии измельчения существует возможность выведения значительной части кварца в хвосты за счет различной измельчаемости магнетита и кварца. Расчеты показывают, что разница достигает 24% при разделении по крупности 45 мкм. Этот способ нашел достаточно широкое распространение и введен на ряде зарубежных и отечественных предприятий в связи с появлением на рынке обогатительного оборудования грохотов Derrick Stack Sizer, использование которых позволяет получить концентрат с содержанием железа до 69-70% [46].

На сегодняшний день одним из эффективных способов повышения качества магнетитовых концентратов является их флотационная доводка [25] [47] [48] [49]. С технологической стороны эта технология признается наиболее прогрессивной и успешно решает вопрос получения чистых железорудных концентратов, вплоть до мономинеральных фракций. Самым действенным методом повышения качества железорудных концентратов выступает обратная катионная флотация, проводимая в колонных флотомашинах, которая отличается высокой селективностью, минимальными затратами на реагенты и сравнительно невысокими капитальными и эксплуатационными расходами. Основная задача доводки состоит в снижении содержания кремнезема в виде кварца и силикатов, одновременно уменьшая содержание щелочей ($K_2O + Na_2O$), входящих главным образом в состав силикатов, что делает возможным использование окатышей для дальнейших процессов металлзации. Магнитно-флотационное обогащение применяется примерно на половине крупнейших обогатительных фабрик мира, среди которых ОАО «Михайловский ГОК имени А.В. Варичева» (Россия), заводы в США («Minntac», «Empire», «Northshore»), Канаде («Griffith», «Adams», «Sherman»), Норвегии («Kirkenes»), Швеции («Kiruna»), Китае и других странах [50].

На ряде обогатительных предприятий, работающих с окисленными и сложносоставными железными рудами, все шире внедряются гравитационные методы обогащения как на этапе предварительной концентрации, так и для получения высококачественных готовых продуктов и выделения сопутствующих ценных компонентов. Отсадочные машины и винтовые сепараторы в сочетании с

высокоинтенсивной и полиградиентной магнитной сепарацией находят обширное применение в мировой и отечественной практике при обогащении окисленных руд черных металлов. Отечественные предприятия часто используют диафрагмовые отсадочные машины типа МОД для извлечения гематита из отходов магнитной сепарации (например, на Оленегорском ГОКе), а также воздушнопульсационные отсадочные машины типа ОПС и ОПМ (Лисаковский ГОК).

В последние годы за рубежом при обогащении окисленных железных руд активно применяются пневматические машины («Батак», Германия и «Такуб», Япония) как для классифицированных, так и неклассифицированных руд с размером частиц 10-0 мм. Такие установки характеризуются высоким уровнем автоматизации, обеспечивающим высокие технологические параметры и производительность до 450 (т·ч⁻¹). На ряде зарубежных обогатительных фабрик при переработке окисленных железных руд стало популярным использование тяжелосредной сепарации по узким классам крупности (120-50, 50-20, 20-4 мм) в колесных и барабанных сепараторах фирм «Гумбольдт», «Ведаг», «Теска» с производительностью от 50 до 300 (т·ч⁻¹), а также в тяжелосредных гидроциклонах DMS.

При обогащении слабомагнитных руд (мартитовых, гематитовых, лимонитовых) применяются в основном комбинированные гравитационно-магнитные схемы. Руды крупностью более 1 мм подвергаются обогащению методом тяжелосредной сепарации по узким классам крупности. Более мелкие классы обогащаются на отсадочных машинах или винтовых сепараторах, а отходы гравитационной обработки (размером от 1 мм до 45 мкм) проходят через высокоинтенсивную сепарацию, материалы мельче 45 мкм направляются на полиградиентную сепарацию.

Увеличение содержания железа в концентрате после обогащения сопровождается снижением в нем количества слабомагнитных железосодержащих силикатов, которые трудно восстановимы. В суперконcentратах практически все железо находится в форме хорошо восстановимого магнетита. Кроме того, обогащение методами магнитной сепарации сопровождается ростом реакционной

поверхности магнетита, что приводит к увеличению скорости восстановления. Установлено [51], что с увеличением содержания железа в исследуемом железосодержащем материале скорость его восстановления углем растет.

1.3 Методы повышения качества железорудных окатышей

Доменная печь остается высокоэффективным агрегатом для производства чугуна, стабильно высокие показатели которого обеспечиваются качественным сырьем. Главной тенденцией современного доменного производства является постепенный переход доменных печей на увеличение доли железорудных окатышей в шихте, вплоть до полного замещения агломерата, что повышает требования к качеству окатышей. В России доля окатышей в общем объеме окучкованного сырья составляет приблизительно 40%, в то время как в Швеции окатыши занимают до 100% железорудной составляющей доменной шихты, а в США и Канаде – 70-80%. Всего же за год в мире производится 480 млн. тонн окатышей (2018).

Окатыши производят на тарельчатых или барабанных окомкователях. Далее их обжигают на обжиговых конвейерных машинах (ОКМ) или вращающихся печах – на ОКМ производится 60%, на вращающихся печах 33%, а также 7% альтернативными способами упрочнения, в т.ч. безобжиговыми.

Одновременно с этим развитие процессов прямого восстановления открыло новые горизонты для усовершенствования металлургических свойств окатышей. Специфика технологии восстановления оксидов железа в шахтных печах металлизации выдвигает собственные требования к характеристикам окатышей.

Уровень негативного воздействия является немаловажным ресурсным аспектом функционирования черной металлургии. Выбросы металлургического производства составляют значительную долю валового национального объема выбросов от стационарных источников и обрабатывающей промышленности в РФ.

Такие параметры, как качество железорудного сырья, уровень загрязнения внешней среды выбросами углеродсодержащих газов и энергоэффективность пирометаллургического процесса являются взаимосвязанными. Улучшение качества окучкованного продукта (прежде всего его прочности) обеспечивает

сокращение рециркуляционной нагрузки по переделу и сопровождается снижением энергозатрат на производство и уменьшением пылевых выделений [52].

Согласно некоторым оценкам [53], потребность рынка стали, полученной при помощи альтернативного восстановителя (безуглеродным способом) в DR (Direct Reduced) окатышах к 2030 году 15-кратно превысит текущий объем производства (2,25 млн. тонн против 147 тыс. тонн в 2019 г.). Использование газообразного водорода для прямого восстановления железорудных материалов позволит получать безуглеродный железный продукт с перспективой снижения выбросов вредных газов вне зависимости от типа используемого восстановительного или плавильного реактора [54]. Помимо минимизации негативного воздействия на окружающую среду, включающего риски, связанные с глобальной проблемой парникового эффекта, интерес металлургов к процессам прямого восстановления железа вызван ограниченностью и быстрым истощением запасов коксующихся углей [55].

Основным видом окучкованного железорудного сырья для производства чугуна по-прежнему остается агломерат. По данным на 2021 год в агломерационном производстве РФ задействовано 48 агломашин с площадью спекания от 17 до 312 м². По сравнению с фабрикой окомкования, агломерационная фабрика является более крупным источником выбросов загрязняющих веществ (CO, SO₂, NO_x) и пыли в атмосферу. Агломерация теплотехнически эффективна: при содержании углерода 3-5% в шихте удастся нагреть спекаемый материал до 1400-1450 °C.

В настоящее время агломерация и производство окатышей представляют собой не конкурирующие, а взаимодополняющие методы окучкования. Агломерация сохраняет лидерство по объему производства [56].

Металлургические свойства железорудного сырья, определяемые инструментально согласно ISO 13930, ISO 4695 и другим стандартам, используются для сравнительной оценки качества агломерата и окатышей [57]. Требования к качеству окатышей, предъявляемые к физическим, химическим и металлургическим характеристикам, зависят от индивидуальных свойств каждой

чугуноплавильной печи, и эти требования влияют на работу установки гранулирования железорудного концентрата.

Для определения металлургической ценности железорудного сырья используются различные расчетные и экспериментальные методы. В [58] предложен способ определения металлургической ценности доменного железорудного сырья, представленного агломератом, окатышами или их смесью.

Как известно, классический доменный процесс обеспечивает получение кондиционного чугуна из железных руд с любым содержанием железа, которое влияет лишь на технико-экономические показатели производства [46]. Повышение качественных показателей железорудных концентратов по содержанию в них Fe и вредных примесей перечисленными ранее методами дообогащения обеспечивает увеличение эффективности доменного процесса. Содержание SiO_2 в доменном сырье является одним из контрольных показателей. Исходя из того, что на расплавление диоксида кремния в доменной печи расходуется значительное количество тепловой энергии дорогостоящего кокса, кварц однозначно является вредной примесью. Однако, присутствие кварца влияет на такой важный показатель, определяющий металлургическую ценность доменного сырья, как основность. Таким образом, содержание диоксида кремния имеет некоторое оптимальное значение для обеспечения максимальной эффективности работы конкретной доменной печи с учетом участия SiO_2 в процессе жидкофазного спекания при термоупрочнении окатышей.

За последние 15 лет большинство железорудных комбинатов освоило производство офлюсованных железорудных окатышей. Физический смысл их производства состоит в достижении необходимой основности, компенсируя отрицательный тепловой эффект реакции термической диссоциации карбонатов (флюса) не дорогим металлургическим коксом, используемым в доменных печах, а более дешевым газом при термоупрочнении окатышей в обжиговых машинах.

При этом содержание железа в офлюсованных окатышах закономерно ниже неофлюсованных. Уменьшение содержания железа в одном окатыше даже на сотые

доли процента соответственно уменьшает содержание железа на десятки и сотни тонн в партии окатышей весом в миллионы тонн.

Офлюсование в конечном счете приводит к увеличению экономической эффективности работы всего технологического процесса от руды до металла, если рассматривать его консолидировано. Но и в этом случае можно привести пример, когда офлюсованные окатыши уступают неофлюсованным – если вблизи от металлургического комбината находится месторождение дешёвого флюса, то предварительное офлюсование доменного сырья перестанет себя экономически оправдывать. Таким образом, сохранение своей технологической гибкости в плане возможности производства продукции различных типов, то есть стремление к увеличению номенклатуры продукции с целью удовлетворить индивидуальные потребности каждого потребителя является очень важным критерием успешной работы современного горно-обогатительного производства, в особенности железорудного.

На прочность окатышей, помимо индивидуальных физико-химических свойств концентратов конкретных месторождений и используемого связующего, большое влияние оказывает количество добавленного флюса. Поскольку в данной работе получали окатыши разной степени основности, необходимо подробнее раскрыть влияние основности на прочность готовых окатышей.

Влияние основности окатышей на их прочностные свойства.

Известно, что температура плавления оксидов, входящих в состав пустой породы железных руд и золы топлива (кокса, угля) значительно выше температуры плавления шлаков доменного производства.

Однако, при определенном количественном соотношении кислых и основных оксидов, входящих в состав шлака, формируются легкоплавкие составы, температура плавления которых не превышает 1300°C. Известно, что для обеспечения формирования легкоплавких составов соотношение кислых и основных оксидов (модуль основности) должно быть равно примерно 1, то есть $\frac{\%CaO}{\%SiO_2} \approx 1$. Поскольку в пустой породе железных руд преобладают кислые оксиды,

в качестве флюсов используются оксиды основные. Поэтому в качестве флюса чаще всего используют известь CaO . Кроме того, в качестве флюсов можно использовать известняк CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, боксит ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) и др [59].

Одной из ключевых особенностей обжига офлюсованных окатышей является способность формирования легкоплавких эвтектик, что создает возможность значительного снижения максимальной температуры обжига. Вместе с тем, данные о влиянии основности на прочность окатышей сильно различаются. В [60] отмечено снижение прочности гранул при основности более 0,5. В [61] установлена линейная зависимость прочности окатышей от их основности. Авторы работы [62] указывают на самую низкую прочность при основности окатышей в диапазоне 1,0-1,4. Такое расхождение результатов, вероятно, объясняется различиями в условиях проведения экспериментов, режимах обжига, составе, структуре и свойствах изучаемых материалов.

Результаты исследований процесса упрочнения офлюсованных окатышей показали, что наибольшую прочность на раздавливание и истирание демонстрируют неофлюсованные окатыши [63]. При небольших дозировках флюсов, способствующих при спекании окатышей формированию в их структуре упрочняющих фаз (таких как ферритов кальция), существенного увеличения неоднородности структуры и ухудшения прочностных характеристик окатышей не наблюдалось.

Однако при избыточном введении флюсов (степень офлюсования выше 1,3) происходило увеличение количества свободного оксида кальция, что способствовало снижению прочности гранул даже при жидкофазном спекании [64].

В [7] показано, что оптимальным вариантом полной замены известняка в шихте Лебединского ГОКа является мел из вскрышных пород с добавлением полимеров в объёме 10 граммов на тонну концентрата. Такая замена позволяет

повысить среднюю пластичность окатышей на 14%, сохраняя при этом первоначальную прочность сырых, высушенных и обожженных окатышей.

Добавление известняка в шихту позволяет снизить переувлажнение концентрата и ведет к улучшению процессов окомкования и сушки [65]. При вводе извести в железорудный концентрат на ОФ известь служит профилактическим средством против смерзаемости сырья при транспортировке до потребителя. На некоторых аглофабриках известь применяется в качестве интенсификатора процесса агломерации. Для металлошихты отечественных доменных печей среднее содержание агломерата составляет 60-80%.

Влияние связующего вещества на прочность окатышей весьма значительно. Недостаточная прочность приводит к их истиранию, дроблению, образованию мелких фракций («просypeй»), пыли и снижению выхода контрольного класса. Связующее вещество также существенно влияет на способность шихты к грануляции. Влажность шихты, количество и вид связующего материала оказывают сложное воздействие на прочность окатышей. При повышении влажности до определенного уровня сырые окатыши становятся прочнее, но превышение этого порога ведет к снижению их прочности. Увеличение расхода связующего материала до технологически и экономически оптимального уровня способствует упрочнению окатышей [66].

Современный процесс производства окатышей стал возможным благодаря использованию связующих – практический опыт показал, что агломерировать железную руду с использованием вращающихся барабанов и дисков практически невозможно без использования связующего.

Бентонит является наиболее широко используемым связующим в промышленности по производству окатышей из железорудного концентрата. Использование бентонита выгодно с точки зрения механических и металлургических свойств окатышей, однако из-за входящих в его состав кислых компонентов (SiO_2 и Al_2O_3) бентонит рассматривается как химическая примесь, особенно для высококачественных концентратов с высоким содержанием железа.

Благодаря хорошим связующим свойствам, а также отсутствию загрязнения готовых гранул, органические связующие привлекли внимание исследователей [9] [10] [67]. Органические связующие обеспечивают необходимую прочность гранул во влажном состоянии, однако они нашли весьма ограниченное применение в промышленности. Причиной неудачи полной замены бентонита на органические связующие в промышленности являются их низкие температуры горения. Органические связующие подвержены пиролитическому улетучиванию при относительно низких температурах ($<250^{\circ}\text{C}$) практически без остатка или с небольшим остатком и не могут обеспечить склеивание зерен оксида железа при более высоких температурах обжига.

Таким образом, органические связующие до сих пор не могли быть альтернативой бентониту, за исключением нескольких случаев [11]. Бентонит обладает высокой гигроскопичностью и растяжимостью. Он может поглощать воду в 8-15 раз больше своей сухой массы. Во влажном состоянии он может расширяться в 30 раз по сравнению с его сухой массой. Бентонит может быть диспергирован в водной среде в виде вязкого и взвешенного материала. Растворы бентонита обладают вязкостными, смазывающими свойствами. Различные типы бентонитов по-разному взаимодействуют с поверхностью того или иного железорудного концентрата, что отражается на свойствах окатышей [13]. Особое внимание необходимо обратить на температуру «шока» железорудных окатышей в обжиговой машине с применением бентонита. Температура шока характеризует температуру, при которой объем паров воды, исходящих из недр окатыша при сушке, превосходит условный объем пара, который способна пропустить поровая структура окатыша без повышения внутреннего давления и последующего трещинообразования или вовсе взрывообразного разрушения окатыша. Благодаря способности бентонитового связующего при нагреве постепенно выделять влагу, пар успешно улетучивается, что дает возможность увеличить температуру в зоне сушки, повысив производительность обжиговой машины. Температура «шока» определяется не для единичных окатышей, а для слоя при сведении к минимуму конвективного теплообмена. «Шок» зависит от характера теплообмена в слое.

Бентонит и прочие связующие вещества на основе силикатных минералов вносят кремний в готовые окатыши. Учитывая, что основной задачей переработки железной руды является удаление силикатных минералов из сырья, возвращение силикатов в виде связующего представляется контрпродуктивным. Это обстоятельство вызвало устойчивый интерес к поиску или разработке связующих, не содержащих диоксида кремния. В результате альтернативные бентониту связующие испытывались на протяжении многих лет [12].

Процесс производства окатышей значительно экологичнее агломерации. Энергетические и топливные затраты при производстве окатышей в 1,5-2 раза ниже, чем при производстве агломерата. Однако окатыши нельзя изготавливать из относительно крупного концентрата, а дополнительное измельчение существенно увеличивает стоимость концентрата. Кроме того, существуют сложности с производством окатышей с повышенной основностью (до 1,4-1,5). При эксплуатации доменных печей исключительно на окатышах возникают некоторые проблемы, вызванные ухудшением газопроницаемости слоя и развитием процессов шлакообразования.

Процесс упрочнения окатышей при высокотемпературном обжиге основан на спекании частиц концентрата за счет протекания физико-химических реакций в твердой и жидкой фазах. Наиболее эффективное упрочнение окатышей достигается при наличии 12-20% жидкой фазы, которая после остывания служит цементирующей связкой [59].

Прочность обожженных окатышей на сжатие является ключевым параметром, характеризующим полноту протекания и завершенность процесса термоупрочнения – формирования конечной структуры окатышей в результате последовательного прохождения трех этапов (нагрев, обжиг, охлаждение) с соответствующими каждому из этапов определенными физико-химическими и фазовыми превращениями.

Прочность окатышей тесно связана с ходом процесса окисления оксидов железа. Было выявлено, что при окислении оксидов железа замедляется уплотнение магнетита, что свидетельствует о снижении скорости спекания и упрочнения

образцов. Скорость охлаждения также влияет на прочностные характеристики окатышей: при быстром охлаждении прочность снижается из-за возникновения термических напряжений.

Испытания на медленное сжатие обычно используются как для контроля качества обожженных железорудных окатышей во время производства, так и при заключении коммерческих контрактов. Такие испытания представляют собой стрессовые условия, соответствующие тем, которым подвергаются окатыши при транспортировке на судах, вагонах и конвейерных лентах, а также при хранении в силосах и бункерах. Тем не менее, операции, которые с наибольшей вероятностью могут привести к разрушению окатышей, происходят при транспортировке в желобах, сортировке, погрузке в суда и вагоны, складировании и утилизации, т.е. там, где они подвергаются резкой нагрузке. Известно, что скорость деформации влияет на механические свойства хрупких материалов. Такой эффект был связан с эффектами распространения волн внутри твердого тела, распространением трещин, а также явлением неупругой деформации. Множество исследований различных материалов подтверждают, что по мере увеличения скорости деформации сферические частицы обладают большей жесткостью, и прочность их в момент приложения силы увеличивается. Известна общая тенденция снижения прочности гранул, энергии разрушения и их жесткости с увеличением размера (масштабный эффект), что проявляется как при ударе, так и при медленном сжатии [68].

Стадийный характер разрушения заключается в:

- последовательном возникновении трещин;
- замедлением процесса трещинообразования;
- дальнейшим развитием или возникновением новых трещин.

Железорудные окатыши характеризуются почти сферической формой, большой пористостью и твердостью, а также хрупкостью. Их реакция на сжатие привлекла интерес исследователей как в экспериментальных, так и в моделирующих исследованиях. Ударная прочность окатышей на 30% выше прочности медленного сжатия (при увеличении скорости деформации от 10 мм/мин

до 10 м/с). В дополнение к напряжению разрушения в качестве важной характеристики используется также энергия, необходимая для разрушения частицы, называемая энергией разрушения окатыша. Она занимает центральное место в модели прогнозирования разрушения железорудных окатышей во время транспортировки и погрузочно-разгрузочных работ [69].

Прочность обожженных окатышей определяется не только вещественным составом шихты для получения окатышей, но и теплотехническим совершенством исполнения зон сушки, обжига и охлаждения в обжиговой машине. В этом отношении окатыши, упрочнённые в лабораторной печи, всегда будут несколько превосходить по прочности окатыши, изготовленные на обжиговой конвейерной машине.

Для получения полностью окисленных железорудных магнетитовых окатышей с равномерной структурой по всему объёму требуются низкие скорости нагрева и температура, не превышающая 1000°C. В реальных условиях это привело бы к увеличению времени обжига, снижению производительности обжиговых машин и значительному увеличению их габаритов, делая весь процесс производства окатышей экономически невыгодным. Поэтому на практике обжиг окатышей проводят при температуре выше 1000°C (обычно 1250-1350 °C) и со скоростью нагрева 100 °C/мин и более. При таких условиях обжига окатыши приобретают характерную зональную структуру [70] [71] [72] [73] [74] [75] [76]: магнетитовое ядро окружено гематитовой оболочкой, т.е. образуется отчетливо двухфазная структура. Во время последующего охлаждения обожженных частично окисленных зональных окатышей в газовой среде, приближающейся к нейтральной, происходит обратная реакция диссоциации гематита с поверхности. В итоге структура окатыша приобретает трёхслойное строение: магнетитовое ядро, гематитовая оболочка и внешняя магнетитовая плёнка.

Во время охлаждения таких зональных окатышей разница температурных интервалов затвердевания шлаковых связей в гематитовой оболочке и магнетитовом ядре создаёт внутренние напряжения (напряжённое состояние), приводящие к возникновению концентрических трещин на границе фаз и

частичной потере прочности. Предполагается, что после высокотемпературного обжига зональные окатыши, благодаря жидкофазному спеканию, образуют плотную структуру в магнетитовом ядре и гематитовой оболочке. Разница температурных интервалов затвердевания шлаковых связок в разных зонах окатыша при охлаждении вызывает деформации, создающие дополнительные напряжения в структуре [77] [78] [79] [80]: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, где ε_1 и ε_2 – свободные относительные усадки магнетитового ядра и гематитовой оболочки соответственно.

Холодная прочность окатышей характеризуется прочностью на раздавливание и прочностью на истирание - количеством мелочи, образующейся в барабанных испытаниях.

Поиск рациональных способов снижения отрицательного воздействия бентонитового связующего на химический состав железорудных окатышей.

Поиск новых составов специальных добавок определяется следующими критериями: добавка должна обеспечивать высокую эффективность термоупрочнения окатышей при минимальном расходе добавки в шихту на окомкование [81]. По этой характеристике известна классификация связующих на разубоживающие и неразубоживающие.

Несмотря на значительное число работ в области моделирования процесса окомкования [82] [9] [10], вопрос о реализации механизма действия связующего для окомкования недостаточно изучен.

Особенно это касается композиционных связующих, состоящих из двух или более различных материалов. Изучение вопроса минимизации расхода связующего необходимо для обеспечения условий получения более качественного продукта и снижения эксплуатационных расходов. Рациональный подход к выбору связующего для получения прочных окатышей также необходим. Даже в худшем случае, при котором испытываемое связующее вещество не окажет никакого эффекта на процесс термоупрочнения, разработка научно обоснованных представлений о процессе окомкования с композиционным связующим позволит избежать ошибок в выборе связующих добавок [14].

Материал, который не диспергируется во всём объеме окатыша, не будет эффективен в качестве связующего. Существует множество материалов, которые испытывались в качестве связующих и оказались неэффективными для улучшения прочности сухих окатышей, что особенно актуально для ненабухающих глин (например, аттапульгит, каолинит). Нерастворимые органические вещества (например, масла) по той же причине в большинстве случаев бесперспективны как связующее. Материал, который не может образовывать связи с частицами концентрата, также непригоден для использования в качестве связующего. Большинство используемых в промышленности связующих скрепляются с поверхностью магнетита в железорудных концентратах через гидроксильные или карбоксильные группы, иногда базирующиеся на неорганической основе, такие как Si-OH в бентонитах или метасиликатах.

1.4 Типы связующих веществ, их преимущества и недостатки

Органические связующие вещества

В настоящее время в разной степени опробованы и применяются в промышленности следующие альтернативные органические связующие: анионные сополимеры акриламида на нефтехимической основе (например, FLOFORM 1 производства SNF Floeger), карбоксиметилцеллюлоза натрия (например, КМЦ Peridur производства Akzo Nobel), гуминовые вещества, лигносульфонаты (например, Lignibind DP001 производства Lignotest SA), молочные отходы, шламы целлюлозно-бумажного производства, патока (меласса) [83] [15], тяжелые углеводороды, гуаровая камедь, декстрин и модифицированный крахмал [84] [85]. Необходимо отметить, что большинство органических связующих из отходов различных производств разрабатывали, в том числе и с целью снижения переплаты за транспортировку в общей стоимости связующего (для США от 10%, в РФ – кратно больше).

Из отечественных работ по тематике замены бентонита на органическое связующее следует отметить диссертационную работу Вайнштейна Р.М. под научным руководством д.т.н. проф. Чижиковой В.М. [16]. Работа включает

детальное изучение особенностей процессов окомкования и термической обработки окатышей при замене бентонита органическим связующим (растворами полиакриамида). Был обоснован механизм распределения органического связующего в шихте окатышей при окомковании посредством образования раствора с высокой смачивающей способностью по отношению к поверхности магнетита. Полное исключение бентонита из состава шихты на окомкование с применением неразубоживающей связующей добавки позволило оптимизировать химический состав готовых окатышей, но отрицательно сказалось на их прочностных характеристиках: прочность сырых и сухих окатышей снизилась на 50% и более, прочность обожженных окатышей снизилась на 10%, при этом пористость и восстановимость готовых окатышей увеличилась на 10% и 3% абс. соответственно. Таким образом, достигнутая в исследовании прочность окатышей оценивается как достаточная для транспортировки и переработки в шахтных печах. Тем не менее, предложенное органическое связующее не нашло применения в промышленности.

Неорганические, флюсующие, флюсоупрочняющие и другие специальные добавки в шихту на окомкование.

Борсодержащие вещества

В черной металлургии бор известен как эффективный легирующий элемент и модификатор, улучшающий свойства стали. В ряде работ показано использование бора для оптимизации свойств шлаков в аглодоменном производстве [86] [87] [88]. Соединения бора (например: колеманит, оксид бора, боратовая руда), не содержащие кремнезема и оксида алюминия, являются потенциальным решением проблем, встречающихся при использовании бентонита и органических связующих. Бораты известны своими низкими температурами плавления, а главное своей способностью снижать температуру плавления силикатов.

Некоторые исследователи изучили влияние использования соединений бора при окомковании железной руды и получили многообещающие результаты [89], демонстрирующие возможность снижения расхода бентонита с при добавке

кальцинированного колеманита. При этом, в результате лабораторных исследований [90] было установлено, что боратовая руда не обладает вяжущими свойствами и её использование возможно только в смеси с бентонитом, так как увеличение добавки боратовой руды до 2% приводит к недопустимому разбуханию окатышей, а сырые окатыши без бентонита практически получить невозможно. Эксперименты показали, что замена 0,5% бентонита на боратовую руду несколько повышает прочность обожженных окатышей и не изменяет прочности после восстановления по сравнению с бентонитом.

Добавка 1 % боратовой руды также улучшает прочность обожженных окатышей, но приводит к увеличению истираемости. Для выяснения механизма влияния боратовой руды на прочностные характеристики обожженных окатышей и поведение их при восстановлении проводились минералогические и спектроскопические исследования. В [91] установлено, что добавка боратовой руды повышает прочность окатышей, обожженных при 1180 и 1230 °С. Это явление можно объяснить тем, что шлаковая связка в окатышах с бентонитом, которая по данным минералогического анализа представлена в основном ферритом кальция, при температуре ниже 1230 °С образует недостаточное количество расплава и распространена неравномерно по объему окатыша. Связка борсодержащих окатышей, по данным минералогического и ИК-спектроскопического анализов, представлена силикатами с примесью бора. Согласно данным [88] железо-кальций-силикатные шлаки, содержащие бор, плавятся при 1180-1250 °С. Более жидкая шлаковая связка проникает равномерно между зернами гематита, уплотняя структуру окатышей по сравнению с окатышами с бентонитом, и образует при охлаждении устойчивые перегородки из кристаллов в стекле. В итоге, при добавке боратовой руды холодная прочность возрастает в результате снижения температур плавления и вязкости боратовых шлаков, а горячая прочность падает из-за большей склонности железо-кальций-силикатных стекол с примесями бора к рекристаллизации при повторном нагреве в восстановительной среде. На этом примере хорошо демонстрируется приоритетность горячей прочности над холодной, так как если из готовых окатышей с пониженной холодной прочностью

и частично разрушившихся в процессе транспортирования и складирования образовавшуюся мелкую фракцию можно отсеять перед доменной печью, то разрушившиеся окатыши в процессе восстановления в доменной печи удалить невозможно, и они будут существенно ухудшать газопроницаемость столба доменной шихты.

Добавки с содержанием оксида магния

Применение оксида магния для получения железорудных окатышей позволяет уменьшить температурный интервал размягчения при прямом восстановлении железа [92]. Присутствие в шихтовых материалах оксидов кальция и магния повышает их восстановимость и прочность при восстановительно-тепловой обработке, уменьшает разрушение при низких и склонность к слипанию при высоких температурах, улучшает условия науглероживания окатышей в процессе их металлизации. Увеличение содержания оксида магния в окатышах с 0,6-0,8 до 2,0-2,2 % при неизменной общей основности приводит к повышению температур начала размягчения и плавления на 80-120°C и перемещению этих процессов в более глубокие зоны доменной печи, что улучшает газопроницаемость слоя шихты [93] [94]. Наилучшими металлургическими свойствами обладают окатыши, содержащие 3-5% MgO, в которых в качестве флюса использован доломит ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$). При использовании 40% доломитизированных окатышей в доменной шихте улучшилась газопроницаемость шихты, увеличилась рудная нагрузка на кокс с 3,55 до 3,80 кг, производительность печи на 1-3%, а удельный расход кокса уменьшился на 40-50 кг/т чугуна. Однако для достижения столь высокого содержания оксида магния в железорудных окатышах дозировка доломита становится слишком высокой (более 150 кг/т), что приводит к значительному снижению содержания железа в окатышах.

На сегодняшний день исследователей в области производства железорудного сырья стал привлекать гидроксид магния – минерал брусит, его химическая формула $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Брусит представляет собой неорганическое соединение, его относят к группе нерастворимых оснований, на вид представляет собой бесцветные (прозрачные) кристаллы, имеющие гексагональную решетку. При температуре 350

°С гидрооксид магния разлагается на оксид MgO и воду H_2O . Брусит, содержащий более 55 % MgO , может стать альтернативным источником оксида магния в составе шихты железорудных окатышей [3].

Алюмосодержащие добавки

Для успешной плавки некоторых сортов железных руд в доменные печи вводились глиноземсодержащие минералы Al_2O_3 , которые относят к группе нейтральных флюсов [95]. Наибольшее количество глинозема содержит боксит.

Значительные запасы природного газа и железной руды в РФ создают предпосылки для создания на базе месторождений КМА эффективной «зеленой» металлургии, что является стратегической целью большинства производителей стали в РФ [96]. Поэтому поиск технических решений, позволяющих повысить качество окатышей для металлизации, является актуальной задачей. Требования к качеству окатышей для металлизации связаны с их физическими свойствами (прочность, гранулометрический состав), химическим составом (максимальное содержание железа) и способностью сохранять форму при восстановлении в шахтной печи. Важной проблемой является то, что многие параметры качества находятся в альтернативной зависимости друг от друга [4]. Так, повышение содержания железа не только способствует росту выхода металла из руды, но и сопровождается снижением прочности окатышей за счет ухудшения условий формирования и уменьшением количества силикатной связки. В процессе термоупрочнения окатышей их необходимые металлургические характеристики достигаются как за счет твердофазного спекания рудных фаз, так и за счет образования расплава в процессе обжига при максимальной температуре, застывающего в процессе охлаждения в виде железосиликатного стекла и образующего структуру окатышей необходимой прочности [97].

Окатыши, используемые в шахтной печи металлизации Нyl-3 АО «Лебединский ГОК», офлюсовывают бокситом для формирования устойчивого слоя и высоких показателей работы печи металлизации [98]. Однако, ряд аспектов производства окатышей для металлизации до конца не изучены. Например, нет данных о

требованиях к составу шихты и режиме термообработки окатышей из суперконцентратов, содержащих не более 1,5-2% пустой породы.

Экстремально высокая степень обогащения железорудных концентратов приводит к разобщению в структуре окатыша как частиц флюса, так и зерен силикатных минералов. Соответственно, силикаты кальция, которые при рекристаллизации в стекле приводят к снижению прочности всей структуры окатыша, не образуются. В то же время, низкое начальное содержание пустой породы в концентратах приводит к тому, что добавка флюса существенно повышает долю жидкой фазы и ускоряет спекание. Эти два фактора – ускорение спекания и увеличение доли связки – играют важную роль в формировании прочности окатышей. Повышение содержания оксида алюминия, в целом, приводит к снижению прочности окатышей. Влияние этого фактора связано с формированием силикатной связки с более высокой температурой плавления. Также известно, что при повышении основности и дозировки боксита десульфурация окатышей осложняется. Это объясняется формированием химически прочного сульфата кальция в структуре окатыша при термообработке. Сульфат кальция в восстановительной атмосфере при металлизации окатышей разлагается с образованием сероводорода, приводящего к отравлению никелевого катализатора в реакционных трубах реформера, что приводит к снижению производительности шахтных печей [99]. Влияние боксита на эту особенность требует дополнительного изучения. Вероятно, боксит способствует формированию в процессе спекания структуры, осложняющей массообмен между газом снаружи окатыша и внутри его пор.

Углеродсодержащие материалы

Увеличение открытой пористости может быть достигнуто добавкой в шихту при производстве окатышей (основность 1,2) не менее 4% углеродсодержащего материала (коквик, древесный уголь и др. крупностью 0,1-3 мм) и от 3 до 9% доломита. При проплавке таких окатышей, имевших общую пористость 34,2 % против 26,3 % у обычных доломитизированных, в доменных печах Японии

зафиксировано увеличение производительности печи на 1,7-5,9% при снижении удельного расхода кокса на 2,8-4,0% [7].

Технологии ввода твердого топлива внутрь сырых окатышей, с целью получения в них остаточного углерода, можно распределить по технологическим особенностям исполнения: крупности вводимого твердого топлива в шихту – тонкоизмельченном или фракционированном виде; получение сырых окатышей – из однородной топливосодержащей шихты или накатыванием шихты без твердого топлива на зародыши с твердым топливом; по упрочнению окатышей – безобжиговое или обжиговое.

1.5 Мировой опыт применения композиционных связующих

Железорудные окатыши являются единственным сырьевым материалом, подходящим для перехода к зеленой технологии, благодаря высокой пористости, прочности, проницаемости, однородности химического состава, повышенному выходу стали и скорости металлизации по сравнению с другими видами железорудного сырья – кусковой рудой и агломератом [100].

Применение органических связующих и сокращение расхода бентонита приводит к увеличению содержания железа в готовых окатышах. Однако, органические связующие являются дорогостоящими, а также существуют определенные трудности с эффективностью диспергирования полимера в шихте на окомкование, учитывая его весьма малую дозировку. Кроме того, органические связующие обладают низкой термической стабильностью и теряют свои свойства во время сушки и нагрева, что приводит к низкой температуре шока и отрицательно сказывается на прочности сырых и сухих окатышей.

В этой связи, возрастает количество работ, сосредоточенных на исследовании совместного использования органических связующих и бентонита. В [101] установлено, что необходимая дозировка бентонита снижается на 50-0,5% при добавлении 0,025% органического связующего в растворе.

Результаты успешных коммерческих испытаний органического/бентонитового композитного связующего в WISCO Minerals показали, что добавление органического связующего (0,2-0,5% от массы

бентонита) снижает дозировку бентонита более чем на 50% с первоначальных 3% до 1,4% [102].

В последние годы композиционное связующее, сочетающее в себе преимущества бентонита и органических вяжущих, стало объектом исследований и разработок. Тем не менее, механизм действия композиционных связующих до конца не изучен. Однозначно считается, что механизм работы композиционного связующего не является простым суммированием механизмов работы органического связующего и бентонита, и тесно связан со множеством факторов, таких как химический состав органического связующего и метод получения соединения [103].

Различия в механических свойствах окатышей, произведенных с добавлением бентополимерного связующего и чистого бентонита, могут быть объяснены способностью полимера взаимодействовать с бентонитом на макромолекулярном уровне. Определенные химические вещества, такие как гидрофильные полимеры, могут активно взаимодействовать с бентонитовыми глинами, изменяя их структуру как на кристаллическом, так и на макромолекулярном уровнях. Присутствие полимеров может влиять на механические свойства окатышей. Понимание механизма взаимодействия полимера и бентонита в процессе окомкования и улучшения механических свойств окатышей необходимо для разработки новых составов связующих.

Композиционное связующее компании BASF

Основываясь на результатах теоретических и экспериментальных исследований процесса окомкования и механических свойств готовых окатышей с учетом взаимодействия полимера и бентонита, компанией BASF была разработана технология композиционного связующего в процессе окомкования железорудных концентратов (рисунок 1).

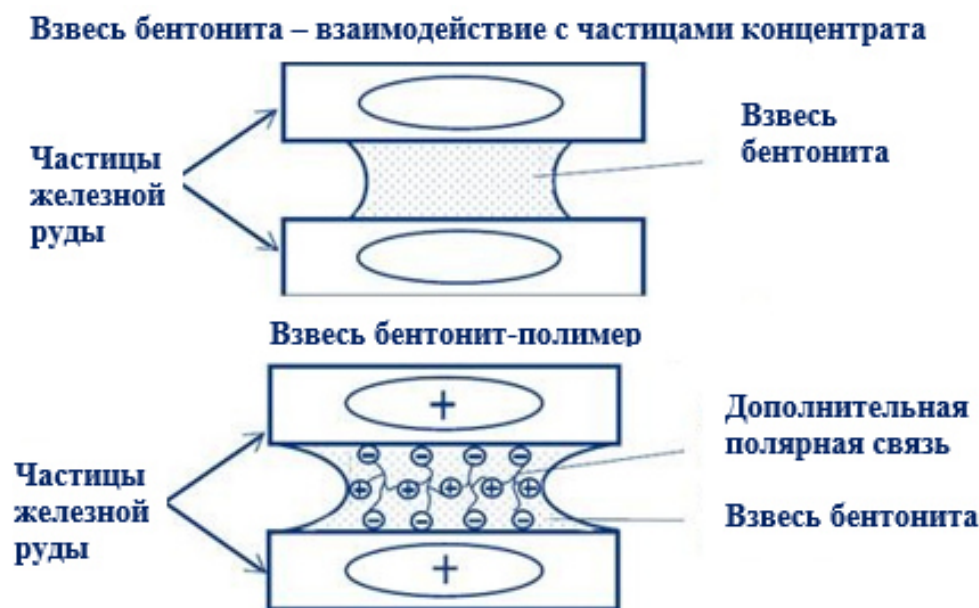


Рисунок 1. Механизм действия композиционного связующего BASF

Используемый полимер Acotac CS® относится к группе анионных полиакриламидов (ПАА) и при взаимодействии со взвешенными частицами бентонита изменяет его макроструктуру, улучшая его связующие характеристики. Также проявление Синергетический эффект Acotac CS® с бентонитом проявляется в появлении многочисленных мелких пор в обожженных окатышах и увеличению газопроницаемости окатышей при снижении диаметра пор (рисунок 2). Увеличение удельной поверхности пор и объемной пористости способствует улучшению способности окатышей к восстановлению, упрощению сброса газа при обжиге и сохранению механических свойств.

Таблица 1 Влияние добавки Alcotac CS на пористую структуру окатышей

	Бентонит	Бентонит + Alcotac® CS
Удельная поверхность пор (фут ² /г)	1,076	1,884
Объемная пористость	23,2	28,1

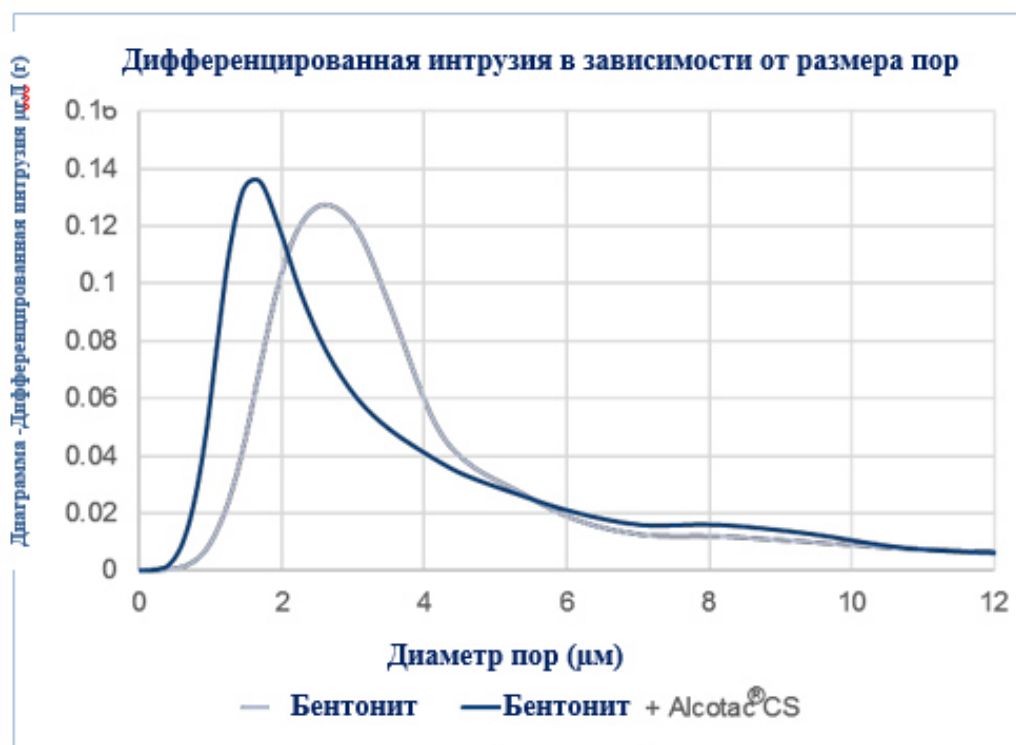


Рисунок 2 Увеличение газопроницаемости окатышей при снижении диаметра открытых пор

Опубликованные компанией BASF результаты промышленных испытаний по применению композиционного связующего характеризуют такое связующее как вариант, сочетающий в себе лучшие качества от перспективного органического и традиционного неорганического типов связующего. Среди основных достоинств выделяют следующие:

- Возможность оптимизации химического состава готовых окатышей путем снижения расхода связующего
- Улучшение металлургических свойств (пористость, способность к восстановлению)
- Совместимость с окатышами любой основности
- Стабильность процесса окомкования фактически улучшена благодаря улучшению связующих свойств бентонита
- Сохранение способности удерживать влагу и постепенно её выделять на стадии сушки
- Полимерная часть является источником тепловой энергии в печи

- Сохранение физических свойств окатышей при снижении расхода бентонита на 60-70%.

Требования к технологии:

- Бентонит по-прежнему необходим для формирования прочности сухих и обожженных окатышей в дозировке до 40% от текущего уровня.
- Необходима отдельная система дозирования полимера в процесс.

Результаты промышленных испытаний Alcotac® CS:

- Сокращение дозировки бентонита на 60-70% при добавлении 180-270 грамм полимера на тонну окатышей.
- Снижение содержания SiO_2 на 0,2-0,38 %.
- Снижение содержания Al_2O_3 на 0,05-0,1 %.
- Увеличение пористости на 3-7 %.
- Снижение приблизительно вдвое показателя содержания FeO .
- Значительное увеличение способности к восстановлению (R40).

Органическая добавка к бентониту от компании BASF демонстрирует улучшенные характеристики в сравнении с традиционными органическими связующими веществами. Смесь бентонита и новых связующих веществ работает лучше, чем любой из этих материалов по отдельности, с учетом эффективной цены за дозировку. Сообщалось об успешных результатах после снижения дозировки бентонита на 60-70% с сохранением эквивалентных механических свойств окатышей. Добавление 0,22% органического связующего Alcotac CS к бентониту повышает механическую прочность сухих окатышей в 2,5 раза, по сравнению с прочностью, полученной при использовании только бентонита [104]. Прочность на сжатие сухих окатышей одинакова при дозировке 0,56% чистого бентонита и 0,22% бентонита + Alcotac CS 0,22%.

Тем не менее, на сегодняшний день указанное связующее так и не нашло применения в производстве в связи с высокой стоимостью, техническими и технологическими сложностями применения, чрезмерным снижением расхода бентонита, приводящего к катастрофическому снижению прочности окатышей.

Композиционное связующее в КНР.

В Китае для производства окатышей в основном используются вращающиеся колосниковые печи. Для решения проблемы связующего в Китайской промышленности по окомкованию были проведены исследования связующего на основе гуминовых веществ.

Гуминовая кислота широко распространена в природе и содержится в углях низшего порядка, таких как торф, бурый уголь и окисленные угли. По статистике, запасы окисленных углей в Китае составляют более 100 миллиардов тонн, торфа – около 12,4 миллиардов кубических метров, а бурого угля – 130,3 миллиарда тонн [105].

Результаты испытаний свойств сырых и сухих окатышей показали, что низкие дозировки гуминовых веществ могут обеспечить тот же эффект, что и высокие дозировки бентонита. Анализ результатов дифференциальной термогравиметрической сканирующей калориметрии (TG-DSC) показал, что композитное связующее не является простой смесью гуминовой кислоты и бентонита, гуминовое вещество может изменять структуру бентонита и в конечном счете приводит к снижению его температуры разложения [106].

Результаты исследований механизма взаимодействия между гуминовыми веществами и минеральными частицами показали высокую перспективность их применения с целью полной замены бентонита из-за способности гуминовых веществ адсорбироваться на поверхности частиц железной руды при помощи полярных функциональных групп (таких как $-\text{COOR}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) [107] [108]. Однако, полностью органическое связующее выделяет CO и/или H_2 в процессе обжига, что оказывает отрицательное влияние на окисление и уплотнение окатышей [109]. Чтобы избежать этих негативных последствий, разрабатываются композитные связующие для окатышей, в которых гуминовая кислота используется для модификации бентонита. Также сообщалось о применении материала «Funa» на основе гуминовых кислот как связующего для безобжиговой технологии упрочнения окатышей [110].

Таблица 2. Свойства сырых окатышей

Связующее	Влажность	Прочность на сбрасывание, раз	Прочность во влажном состоянии, Н	Температура шока, °С
1% Бентонит	8,87	3,8	16,91	425
0,5% Гуминовые кислоты	8,99	2,3	15,32	413
0,5% Композиция (Бентонит+Гум.кислоты)	9,03	4,3	16,34	421

Несмотря на то, что прочность сырых окатышей с органическим связующим на основе гуминовых веществ не соответствовала требованиям производства, свойства сырых окатышей с композиционным связующим на основе гуминовых веществ и бентонита были лучше, чем у окатышей, содержащих только бентонит (Табл. 2). Было доказано, что снижение содержания кремнезема в обожженных окатышах возможно, когда в процессе окомкования используется композиционное связующее.

Выводы по главе 1.

В России наблюдается снижение запасов высококачественного железорудного сырья, что требует разработки новых методов переработки низкосортных руд и повышения эффективности использования имеющихся ресурсов. Решение этой проблемы может значительно повысить конкурентоспособность российской железорудной продукции на мировом рынке.

Повышение содержания железа и снижение содержания кремния в концентратах и производимых на их основе железорудных окатышах напрямую влияет на снижение себестоимости готовой продукции, уменьшение энергетических затрат и улучшение экологических показателей горно-металлургических комплексов.

Разработка эффективных методов окомкования железорудных концентратов с использованием новых составов бентополимерных связующих направлена на решение актуальных технологических, экономических и экологических проблем железорудной отрасли и способствует ее устойчивому развитию в целом.

Анализ литературных данных по совершенствованию процесса окомкования показал, что полимерные добавки в составе связующего способны улучшить прочность, пористость, восстановимость и другие технологические характеристики окатышей.

В последние годы для решения проблемы бентонитового связующего в процессе окомкования железорудных концентратов предлагается использование альтернативных связующих на органической и неорганической основе, а также композиционные связующие, которые, по результатам опубликованных работ, являются наиболее перспективными. Однако в настоящее время ни один из известных составов композиционных связующих не нашел применения на фабриках окомкования РФ.

Таким образом, на основе анализа современного состояния методов обогащения железных руд и окомкования железорудных концентратов установлено, что наиболее перспективным направлением развития процесса окомкования железорудных концентратов является разработка способа

производства железорудных окатышей с применением новых составов бентополимерных композиций (БПК).

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В этом разделе рассмотрены объекты, материалы и методы, используемые для исследования процесса окомкования железорудных концентратов с применением бентополимерных композиций. Основное внимание уделяется элементному составу компонентов шихты на окомкование и готовых окатышей, физико-химическим свойствам железорудных концентратов, бентонитовых глин и бентополимерных композиций на их основе. Приведены методики и методы исследования физических и механических свойств получаемых сырых, сухих и обожженных (готовых окатышей). Особое внимание уделено анализу влияния бентополимерной композиции на гидрофильность поверхности магнетита раствором связующего, выполненного путем измерения краевого угла смачивания, а также оценке трехмерной пористой структуры готовых окатышей методом сканирующей электронной микроскопии и микрокомпьютерной томографии.

Объектом исследования является процесс окомкования железорудных концентратов с применением бентополимерных композиций, в том числе:

- подготовка бентонитовой глины и бентополимерных композиций (измельчение и сушка бентонитовой глины для приготовления БПК и добавки в процесс окомкования);
- подготовка шихты (смешивание бентопорошка и БПК с влажным железорудным концентратом);
- окомкование (процесс формирования сырых окатышей в окомкователе, включающий стадии образования зародышей, увеличения их крупности и уплотнения);
- обжиг сырых окатышей (включающий стадии сушки, подогрева, обжига, рекуперации, охлаждения).

Предметами исследований являются:

- теоретические основы физико-химических процессов модифицирования и направленного изменения реологических и прочностных свойств связующих – бентонита и БПК;

- химический состав, текстурно-структурные и физико-химические и механические свойства получаемых железорудных окатышей;
- технологические показатели процесса окомкования (выход контрольного класса, степень комкуемости).

Материалы исследований:

1. Исходные магнетитовые концентраты Михайловского ГОКа им. А.В. Варичева, Стойленского ГОКа, Соколовско-Сарбайского ГПО.
2. Бентонитовые глины месторождений «10-й Хутор», «Даш-Салахлинское», «Таганское» и бентополимерные композиции на их основе.
3. Сырые, сухие и обожженные железорудные окатыши, полученные в результате лабораторных и полупромышленных испытаний.

2.1 Материалы исследований

2.1.1. Железорудные концентраты

Характеристика гранулометрического и компонентного состава, а также физических свойств железорудных концентратов, используемых в работе, представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3 - Характеристика железорудных концентратов

Железорудный концентрат	% (мас.)			Компонент, % (мас.).						
	W	Класс -45 мкм	Класс -38 (-40) мкм	Fe _{общ}	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Прочие
Стойленского ГОКа	8,45	91,9	79,3	68,56	28,1	4,68	0,2	0,24	0,34	0,32
Соколовско-Сарбайского ГПО	9,2	85,2	-	68,5	28,9	2,38	0,76	0,83	0,61	0,51
Михайловского ГОКа им. А.В. Варичева	10,27	-	96,2	71,3	30,1	1,22	0,16	0,059	0,2	0,43

Таблица 4 – Физические свойства железорудных концентратов

Железорудный концентрат	Истинная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, т/м ³	Радиус капилляра, мкм	Скорость капиллярного всасывания, см/сек	Удельная поверхность см ² /г
Стойленского ГОКа	4,941	-	5,58	0,0093	1540
Соколовско-Сарбайского ГПО	4,905	2,0	4,41	0,008	1421
Михайловского ГОКа им. А.В. Варичева	-	-	1,73	0,003	2150

Минералогический состав железорудных концентратов оказывает существенное влияние на процесс окомкования и качество сырых окатышей. Коэффициент комкуемости, прочность и крупность окатышей находятся в зависимости от качественного и количественного соотношения рудных и нерудных минералов в концентрате [111].

2.1.2. Бентонитовые глины

Бентонитовые глины являются традиционным связующим компонентом при производстве железорудных окатышей и обеспечивают высокие прочностные характеристики сырых и обожженных окатышей, отвечающие требованиям как транспортировки, так и доменного процесса [112].

В настоящей диссертационной работе бентониты Южно-Минусинской впадины рассматривали в качестве основной части бентополимерной композиции. В качестве материала исследований использовали бентониты месторождения "10-ый Хутор"; в таблицах 5 и 6 представлены данные о химическом и фракционном составе бентонитов из различных пластов месторождения. Из табл.5 и 6 видно, что даже в пределах одного месторождения на разных участках состав бентонитов непостоянен и содержание минеральных компонентов изменяется в широком интервале значений.

Таблица 5. Химический состав бентонитов месторождения "10-ый Хутор"

№ п /п	Наименование пласта	Содержание в процентах на высушенное вещество												
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O	ппп.
1	Пласт 1	49,18	15,80	3,76	8,00	2,04	2,13	0,92	2,68	0,50	0,13	0,08	1,85	13,5
2	Пласт 2	58,64	18,86	2,19	3,85	3,30	3,01	1,08	1,39	0,62	0,09	0,07	5,88	8,04
3	Пласт 4	61,86	19,00	3,83	1,41	1,83	3,25	0,91	0,97	0,67	0,12	0,05	6,55	7,34
4	Пласт 5	64,44	17,07	3,98	0,87	2,57	2,78	1,18	1,39	0,52	0,09	0,04	5,61	7,08
5	Пласт 6	58,35	17,93	4,35	4,85	2,09	3,39	1,10	1,16	0,71	0,16	0,10	5,96	8,14
6	Пласт 7	60,81	18,22	5,44	1,23	1,69	2,43	1,25	1,94	0,87	0,14	0,02	5,39	6,32
7	Пласт 8	65,69	17,36	2,26	1,24	1,55	2,54	1,36	1,48	0,57	0,08	0,05	4,68	5,89

Таблица 6. Фракционный состав бентонитов месторождения "10-ый Хутор"

№ п/п	Наименование пласта	Количество определений	Содержание по фракциям, %				
			+ 0,5 мм	-0,5+0,25 мм	-0,25+0,1 мм	-0,1+0,01 мм	-0,01 мм
1	Пласт 1	3	1,24	1,24	7,61	10,05	79,89
2	Пласт 2	6	0,82	0,64	8,47	13,14	76,93
3	Пласт 4	7	2,12	1,01	8,72	12,18	75,97
4	Пласт 5	2	0,36	0,76	7,34	15,05	76,54
5	Пласт 6	2	0,25	1,44	9,21	12,68	76,42
6	Пласт 7	1	0,30	1,45	5,63	14,18	78,49
7	Пласт 8	1	0,71	1,04	4,16	16,36	77,73

С целью комплексной оценки эффективности применения бентополимерных композиций (БПК) и уточнения характера взаимодействий в системе "бентонит-полимер – поверхность магнетита" двух типов изучаемых бентонитов, в данной работе проводились лабораторные исследования полимер-бентонитовых связующих на основе щелочноземельного Хакасского и щелочного Даш-Салахлинского (Азербайджан) бентонитов.

Выбор бентонитов различных месторождений связан с различием их генезиса: для Хакасских бентонитов характерно вулканогенно-осадочное [113], а Азербайджанских – гидротермально-метасоматическое происхождение [114]. В отличие от Хакасских, основные разновидности Азербайджанских бентонитов – в достаточной степени щелочные, поэтому не требуют дополнительной активации Na-содержащим агентом.

Таблица 7. Свойства бентонитов, используемых в работе

Показатель	Единица измерения	Месторождение		
		Даш-Салахлинское	«10-ый Хутор»	Таганское
Индекс набухания	мл/2г	>28	>28	>30
Коллоидность	%	>99	>70	>90
Термостойкость	Отн. ед. (о/е)	0,8-0,9	0,8-0,85	0,8-0,9

Показатели, позволяющие охарактеризовать ценность бентонитовой глины для процесса окомкования включают: коллоидность, степень (индекс) набухания, водопоглощение, адсорбция метиленового синего (содержание монтмориллонита) [115], термостойкость.

Важно отметить, что показатели качества исходного бентонитового сырья колеблются в широких пределах. В пределах каждого пласта выделяются несколько (от 3 до 5) разновидностей бентонитовых глин, различных по качеству.

Для использования бентонитовой глины в производстве окатышей на железорудных горно-обогатительных комбинатах существует ряд регламентируемых показателей, которые необходимо выдерживать при поставке глины. Например, регламентируемые показатели для Михайловского ГОКа им. А.В. Варичева (Табл. 8) имеют четкую нижнюю границу, но важно отметить значительную чувствительность технологии окомкования к колебаниям качественных показателей связующего.

Таблица 8. Регламентированные показатели для Михайловского ГОКа (из ТУ 08.22-015-01424676-2019)

Наименование показателей	Ед. измерения	Значение, не менее
Эффективная вязкость	мПа*с	28
Индекс набухания	мл/2г	30
Содержание монтмориллонита	%	53

Основным показателем качества бентонитового сырья является содержание смектита, сумма и состав обменных катионов. В соответствии с международными стандартами к бентонитам относятся набухающие разновидности глин с содержанием главного породообразующего минерала - смектита (монтмориллонит, бейделлит, нонтронит) не менее 70%.

Помимо содержания смектита при оценке качества бентонита необходимо учитывать следующие его свойства:

- коллоидальность, т.е. способность бентонита диспергироваться с образованием устойчивой во времени суспензии тонких гибких частиц, равномерно обволакивающих зерна рудного концентрата, порядка 80-100%;
- тиксотропные свойства, определяемые соотношением реологических свойств в системе: суспензия-гель. Величина тиксотропии определяет прочность сырых окатышей;
- эффективная вязкость более 30 мПа·с;
- термостойкость, способность бентонита сохранять связующие свойства на стадии сушки и подогрева при температурах 300-500 °С;
- набухаемость, одно из главных свойств бентонита, используемого при окомковании, регулирует влажность системы связующее-концентрат, определяет способность бентонита к образованию зародышей в аппарате окомкования, не ниже 20-30 единиц [114].

2.1.3. Бентополимерные композиции

В качестве основного компонента бентополимерной композиции использовалась активированная щелочью бентонитовая глина месторождения «10-ый Хутор» (Республика Хакасия) или бентонитовая глина месторождения «Даш-Салахлинское» (Республика Азербайджан) – ключевых поставщиков бентонита для производства железорудных окатышей в РФ.

Для использования в качестве полимерной части композиционного связующего исследовались органические соединения, обладающие высокой вязкостью и демонстрирующие эффект повышения реологических свойств и

регулирования фильтрации при взаимодействии с бентонитом, а именно, полимеры, применяющиеся для улучшения технологических свойств бентонитовых буровых растворов. Среди них полиакриламиды, высоковязкая полианионная целлюлоза, ксантановая камедь (Рис. 3)

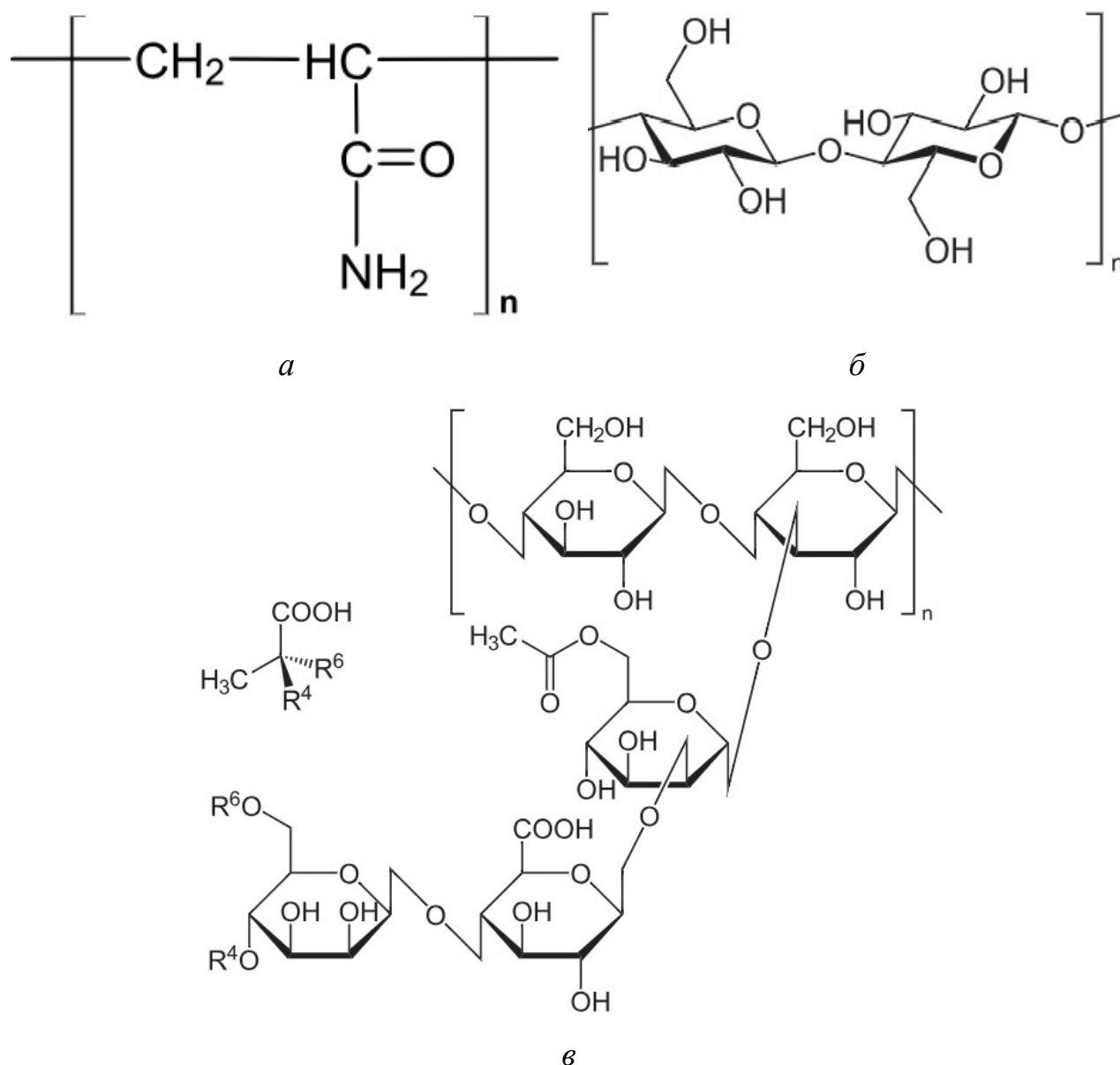


Рисунок 3 Структурные формулы молекул - полиакриламида (а), целлюлозы (б), и ксантана (в)

Возможные схемы получения композиционных связующих заключаются в смешивании в сухом состоянии полимерной и бентонитовой частей одним или несколькими различными способами, начиная от совместного экструдирования под давлением, совместного измельчения, до простого перемешивания.

Механоактивация приводит к наиболее полному взаимодействию бентонитовой и органической части и позволяет добиться наиболее высоких реологических свойств раствора по сравнению с простым перемешиванием. С другой стороны, известно, что механоактивация шихтовых компонентов при производстве окатышей не отвечает требованиям ресурсосбережения [52].

Таким образом, для лабораторных испытаний БПК готовили методом перемешивания. Предполагали, что в случае достижения положительного эффекта от применения БПК, полученного способом перемешивания, при производстве композиционных связующих (вяжущих) возможно также применение механоактивации. Перемешивание является важным производственным этапом подготовки шихты к окомкованию. Множество работ посвящены улучшению свойств окатышей за счет повышения эффективности работы смесителей шихты [116].

Масса полимерной части в БПК для каждого из опытов не превышала 0,5% массы бентонита. В каждой из БПК полимерная часть представляла собой одно органическое вещество, а не смесь нескольких веществ. Такой подход упрощает выявление зависимостей при взаимодействии БПК с водой на поверхности железорудного концентрата, что помогает определить наиболее перспективные полимерные вещества. При выборе полимерных соединений, используемых в работе, определяли эффективную вязкость раствора и гранулометрический состав полимерного порошка (Табл. 9).

Таблица 9. Качественно-реологические показатели исследуемых связующих

Наименование связующего	Массовая доля, %			Индекс набухания, мл/2г	Набухаемость, раз	Эффективная вязкость, мПа·с
	влаги	песчаная фракция	Глинистая составляющая			
Бентонит ср. зн.	21,91	1,5	98,0	28,0	14,3	40,0
БПК ср. зн.	20,96	1,2	97,5	32,5	15,0	97,3

Бентополимерную композицию с исходной влажностью высушивали в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до остаточной влаги (11,0 %), а затем измельчали в лабораторной мельнице типа SM-3C до 100% класса -0,071 мм. В измельченных пробах БПК определяли следующие показатели: массовая доля влаги

измельченного материала, индекс набухания, набухаемость, эффективная вязкость 10% суспензии.

Структурные изменения (деформации, реологические свойства) растворов бентонитовой и бенто-полимерной суспензий изучали на макроуровне в условиях высокой скорости сдвига с использованием реометров крутящего момента [117].

Эффективную вязкость 10% суспензии определяли на вискозиметре типа FANN 35 SA; предварительно суспензию перемешивали миксером Hamilton Beach в течение 20 минут при скорости вращения мешалки 10 000 мин⁻¹.

2.2 Методы исследований шихтовых материалов

Для оценки способности железорудных концентратов к окомкованию определялись следующие параметры: массовая доля влаги, удельная поверхность, эффективный радиус капилляра, скорость капиллярного всасывания.

Исследовались реологические свойства и набухаемость бентонитовых глин и бентополимерных композиций на их основе. Помимо минерального состава, на реологию бентонита влияют кристаллохимические (октаэдрический пластинчатый состав: замещение катионов Al^{3+} на Mg^{2+} или Fe^{2+} , гидратация, тип противоиона Na^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} и др., заряд слоя) и морфологические (размер и форма) параметры монтмориillonита.

Реологические свойства бентонитового связующего и бентополимерной композиции оценивали методами определения индекса набухания, набухаемости и эффективной вязкости (п. 2.2.5).

Физико-химические свойства БПК анализировали с помощью рентгенофазового анализа (п. 2.2.6), распределения частиц по размерам, ИК-спектроскопии (п. 2.2.7) с целью изучения механизма органической модификации бентонита. Также для оценки применимости БПК в действующей технологии производства бентонитового порошка на фабрике окомкования, проводился термогравиметрический анализ бентополимерных композиций и определение их термостойкости.

2.2.1. Порядок проведения лабораторных испытаний

Для обоснования оптимального состава бентополимерной композиции проводились комплексные исследования, включающие выбор бентонитовой глины, полимерной добавки, определение содержания полимерной добавки и бентополимерной композиции в процессе окомкования. Этапы проведения экспериментальных исследований представлены в виде блок-схемы (рисунок 4).

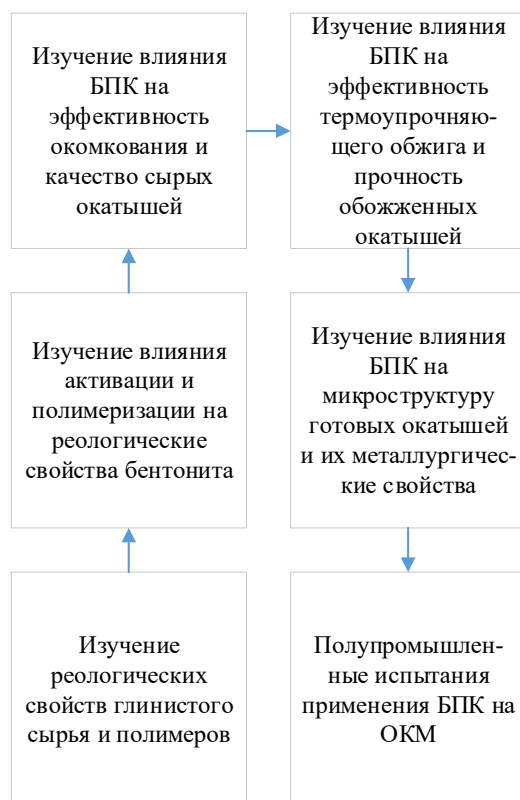


Рисунок 4 – Последовательность (блок-схема) проведения экспериментальных исследований

Далее представлены современные физико-химические методы исследования железорудных концентратов и полученных на их основе железорудных окатышей.

2.2.2. Метод определения удельной поверхности

Удельную поверхность железорудных концентратов определяли по методу измерения газопроницаемости Кармана-Козени [118] с помощью приборов ПСХ или Блейна [119]. Газопроницаемость порошка определяли по времени фильтрации воздуха через слой порошка при заданных значениях разрежения в рабочем объеме

прибора. Для вычисления удельной поверхности и среднего размера частиц используют плотность материала, массу порошка и высоту его слоя в кювете.

Аппарат Блейна применяется для определения степени измельчения порошкообразных материалов методом воздухопроницаемости. В основе его работе лежит метод Блейна, при котором через ячейку с порошком пропускают фиксированный объем воздуха с постепенно уменьшающейся скоростью, контролируемой и измеряемой манометром. В процессе фиксируется необходимое время.

2.2.3. Метод определения скорости капиллярного всасывания и радиуса капилляра

С целью определения способности концентрата к окомкованию определяли скорость капиллярного распространения воды в слое концентрата, высушенного до постоянной массы. Материал концентрата засыпали в мерный цилиндр диаметром 20 мм и объемом 100 мл, дно которого предварительно закрывали двойным слоем марли (рис. 5). Комкуемость оказывала влияние на гранулометрический состав сырых окатышей: чем выше этот показатель, тем равномернее формируется распределение по размерам сырых окатышей и увеличивается выход контрольного класса крупности -12,5+10 мм.

Капиллярные силы участвуют в формировании структуры сырого окатыша при воздействии на него динамических нагрузок в окомкователе. Эти же силы определяют закономерности пропитки слоя концентрата. Эффективный радиус капилляра рассчитывали по формуле:

$$r = \frac{4 \cdot v \cdot l}{\sigma_n} \cdot \eta \cdot 1000, \quad (1)$$

где r – радиус капилляра, мкм;

v – скорость капиллярного всасывания, см/сек;

l – высота столбика жидкости в капилляре (11 см);

δ_n – коэффициент поверхностного натяжения воды ($72,86 \cdot 10^{-3}$ Н/м);

η – коэффициент вязкости воды (1,005).



Рисунок 5 – Прибор для определения скорости капиллярного всасывания

Таким образом, концентрат с оптимальным гранулометрическим составом, обеспечивающим быстрый капиллярный перенос воды, будет обладать хорошей комкуемостью и способствовать эффективному образованию и росту окатышей в процессе окомкования.

2.2.4. Определение изменения краевого угла смачиваемости поверхности магнетита при увеличении концентрации связующего

Важным параметром, характеризующим смачивание поверхностей, является краевой угол смачивания (θ), или угол, который образуется между касательной, проведённой к поверхности фазы жидкость-газ и твёрдой поверхностью с вершиной, располагающейся в точке контакта трёх фаз, и условно измеряемый всегда внутри жидкой фазы.

Равновесный угол смачивания (Θ) определяли методом лежащей капли на приборе DSA25 (KRUS). для вычисления угла смачивания по методу лежащей (или сидячей) капли (Рис. 6) в диапазоне 0 – 130°C использовали специальное программное обеспечение.

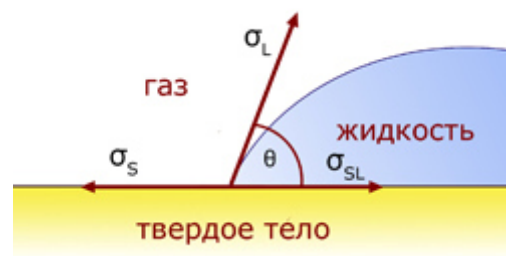


Рисунок 6 Определение краевого угла смачивания методом лежащей капли

Объект исследований - образец магнетита Стойленского месторождения с помещенными на его поверхность растворами связующих веществ: бентонитового порошка Даш-Салахлинского месторождения, БПК-6 (Бентонитовый порошок месторождения 10-ый Хутор + 0,5% высоковязкая полианионная целлюлоза). Шлиф минерала промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и

фиксируют на предметном столике установки DSA25. С помощью иглы шприца, заполненного раствором бентонитового порошка или бентополимерной композиции различных концентраций, на поверхность шлифа помещали каплю исследуемого раствора объемом 1,5 мкг и фиксировали Θ для каждой капли в пяти случайных точках шлифа. При этом, после того как капля воды помещалась на шлиф минерала, измерения проводили в течение 1 сек после задержки в 1 секунду



Рисунок 7 – Прибор для измерения краевого угла смачивания DSA25(KRÜSS)

от момента контакта капли с поверхностью, для исключения искажений результатов измерений зафиксированными инерционными колебаниями капли до фиксирования статичного положения. Частота фиксирования Θ для каждой капли составляла 5 измерений в секунду, что позволяло получать достоверные значения Θ в каждой точке измерения. Поверхность минерала после каждой серии измерений промывали дистиллированной водой и высушивали.

2.2.5. Методики определения индекса набухания, набухаемости и эффективной вязкости

Методика определения индекса набухания

Индекс набухания определяет способность бентонита к поглощению воды в неподвижном состоянии. Индекс набухания определяется по объёму, достигаемому 2г бентонита/БПК после его равномерного добавления в 90 мл дистиллированной воды. Навеску порошкового бентонита вносили в цилиндр малыми порциями по 0,1-0,2 г, до полного оседания каждой последующей порции. Объем жидкости доводили до 100 мл. Через 2 ч определяли величину среднего объема образовавшегося осадка ($V_{\text{ср}}$) по формуле (2):

$$V_{cp} = \frac{V_1 + V_2}{2}, \quad (2)$$

где: V_1 – максимальный показатель объема образовавшегося осадка, см^3

V_2 – минимальный показатель объема образовавшегося осадка, см^3

Расчет индекса набухания (I_n) по формуле (3):

$$I_n = \frac{V_{cp} \times 100}{100 - W_{ост}}, \quad (3)$$

где: V_{cp} – средний объем образовавшегося осадка, см^3

$W_{ост}$ – влажность бентопорошка

Методика определения эффективной вязкости

Для определения эффективной вязкости готовили 10%-ную суспензию, содержащую 12г бентонитового или бентополимерного порошка с остаточной влагой 8-12% в дистиллированной воде объемом 108 см^3 перемешивали и помещали в стакан ротационного вискозиметра, перемешивали суспензию в течение 3-5 мин при 600 об/мин с целью разрушения структуры. Снимали устойчивые показания углов закручивания, величина которых при вращении гильзы не изменяется в течение 3-5 мин.

Эффективную вязкость (η), $\text{мПа} \cdot \text{с}$, вычисляли по формуле (4):

$$\eta = \frac{A * \varphi 600}{600}, \quad (4)$$

где: $\varphi 600$ – показания шкалы вискозиметра при скорости 600 об/мин

A – константа прибора

Методика определения набухаемости

Пробу бентонитового или бентополимерного порошка объемом 5 см³ насыпали мерный цилиндр емкостью 100 см³ с 50-70 см³ дистиллированной воды и тщательно размешивали.

Наливали 5см³ хлористого кальция в качестве электролита для ускорения процесса коагуляции порошка, добавляли в цилиндр дистиллированной воды до 100 см³. Тщательно все перемешивали до однородного состояния и оставляли суспензию в состоянии покоя на 24 часа.

Расчет набухаемости определяемой по приращению объема порошка на 1 см³ по отношению к первоначальному объему определяют по формуле (5):

$$H = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (5)$$

где: V – объем глины в цилиндре в результате отстаивания и набухания суспензии с точностью до единицы, см³

V₀ – первоначальный объем бентопорошка в цилиндре, т.е. 5 см³.

2.2.6. Метод проведения рентгенофазового анализа бентополимерных композиций

Оценка фазового состава порошкообразных образцов проводилась путем съемки неориентированных препаратов на дифрактометре AXRD (Proto manufacturing, Canada). Съемка проводилась в режиме I = 20 мА, U = 30 kV, с использованием кобальтового анода *Co_{Kα}, λ = 1,788965 Å, шаг сканирования Δ2θ = 0,05°, выдержка 5 сек в точке. Диапазон сканирования 2θ – 3 - 55°. Качественный фазовый состав образцов определяли с использованием программного комплекса Jade 6 (Material Data Inc.) с поиском по базе данных рентгеновских спектров PDF-2, 2003 г. Количественный фазовый анализ проводили с уточнением по методу Ритвельда с использованием специальной программы (кода) и графического пользовательского интерфейса Profex v.5.1.0.

2.2.7. ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (ИКФС, FTIR)

ИКФС проводили с использованием ИК-спектрометра Spectrum One FT-IR (Perkin Elmer Inc., USA) с полупроводниковым детектором InGaAs. Образцы готовили в виде таблеток KBr при соотношении образец / матрица 2,5 мг / 1000 мг. Непосредственно перед съемкой спрессованные таблетки высушивали при температуре 120 °С в течение суток. ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹, шаг сканирования 1 см⁻¹, длительность в 0,2 с в точке. Построение и анализ спектров осуществляли в программе Excel.

2.3 Методики проведения лабораторных экспериментов по применению БПК в процессе окомкования железорудных концентратов

2.3.1 Методика расчета шихты для лабораторного окомкования

После определения химического состава и влажности шихтовых материалов, выполняли расчёт шихты для проведения лабораторного окомкования.

Расчет на сухую массу шихты ($P_{\text{сух}}$) производился по формуле (6):

$$P_{\text{сух}} = 100 - P_{\text{св}} - P_{\text{X}+1} - \dots, \quad (6)$$

где: $P_{\text{сух}}$ – масса шихты, взятой для испытаний, кг; $P_{\text{св}}$ – масса связующего, взятого для испытаний, кг; $P_{\text{X}+1}$ – масса иных шихтовых компонентов, например P_{X1} масса известняка, P_{X2} масса пыли.

Учитывая влажность каждого из компонентов шихты, производили пересчет шихты на влажную массу ($P_{\text{вл}}$) по формуле (7):

$$P_{\text{вл}} = \frac{P_{\text{сух.к-та}}}{((100 - W_{\text{к-та}})/100)} + \frac{P_{\text{сух.св}}}{((100 - W_{\text{св}})/100)} + \frac{P_{\text{сух.X+1}}}{((100 - W_{\text{X+1}})/100)} + \dots, \text{ кг} \quad (7)$$

где: $P_{\text{сух.к-та}}$ – сухая масса концентрата, кг;

$P_{\text{сух.св}}$ – сухая масса связующего;

$P_{\text{сух.X+1}}$ – сухая масса иных шихтовых компонентов;

$W_{\text{к-та}}$ – массовая доля влаги концентрата, %;

$W_{\text{св}}$ – массовая доля влаги связующего, %;

$W_{\text{X+1}}$ – массовая доля влаги иных шихтовых компонентов, %.

Окомкование шихты проводили в лабораторном чашевом окомкователе. Технические характеристики лабораторного чашевого окомкователя представлена в таблице 10.

Таблица 10. Технические характеристики лабораторного окомкователя

Наименование параметров	Значения параметров
Диаметр чаши, мм	1000
Высота борта чаши (рабочая), мм	170
Угол наклона (рабочий режим), град.	52
Частота вращения, мин ⁻¹	12,0

В диссертации, во всех проведенных лабораторных исследованиях, для получения сырых окатышей использовали методику [120], блок-схема которой представлена на (рис.7). Методика отвечает известному способу Eisele и Kawatra [121], в настоящее время нашедшему применение в Мичиганском Технологическом Университете [112].

В полученных пробах сырых окатышей определяли следующие показатели:

- массовую долю влаги согласно ГОСТ 12764;
- гранулометрический состав согласно ГОСТ 27562;
- прочность на раздавливание сырых и высушенных в сушильном шкафу окатышей при температуре сушки 300°C на ИПГ-1;
- прочность сырых окатышей на сбрасывание с высоты 500 мм на резиновую и металлическую поверхности;
- пористость сухих окатышей по ГОСТ 25732.

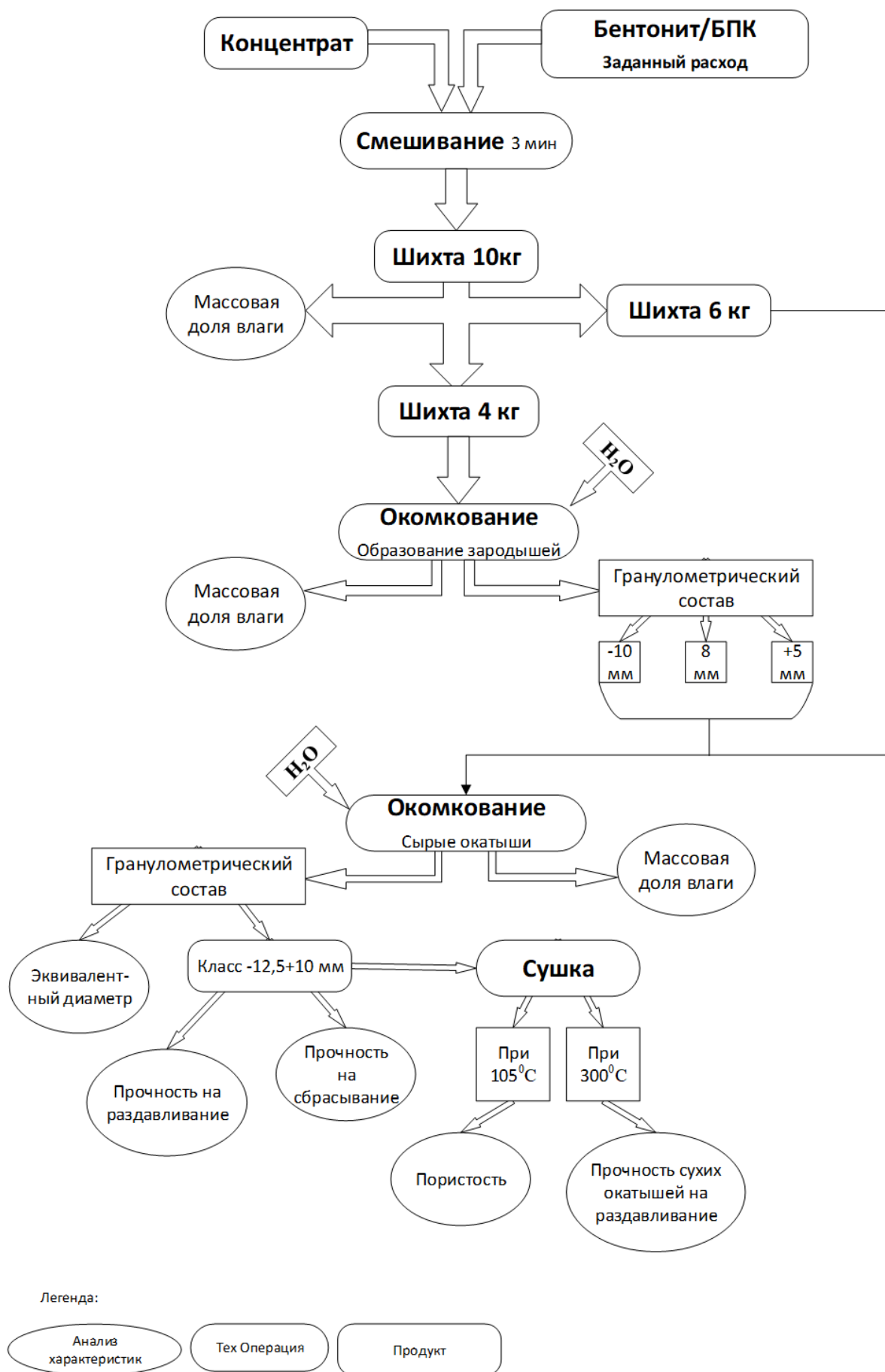


Рисунок 8 Блок-схема проведения лабораторных испытаний [120].

2.3.2 Метод определения гранулометрического состава сырых окатышей

Гранулометрический состав сырых окатышей производили на лабораторных ситах с размером ячеек: 16; 14; 12,5; 11,2; 10; 8 и 5 мм. После отсева на лабораторных ситах взвешивали каждый класс крупности и определяли выход классов крупности в процентах по формуле (8):

$$\gamma_n = \frac{M_n}{M} 100\%, \quad (8)$$

где γ_n – процентное содержание соответствующего класса крупности, %;

M_n – масса данного класса крупности, кг;

M – масса пробы, взятой для испытаний, кг.

После определения гранулометрического состава рассчитывали эквивалентный диаметр полученных гранул, по формуле (9):

$$d_{\text{экв}} = \frac{1}{\frac{m^{+n}}{d_{\text{ср}}}}, \quad (9)$$

где: $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр гранул, мм;

m^{+n} – масса соответствующего класса крупности, кг;

$d_{\text{ср}}$ – средний диаметр гранул по классам крупности, мм.

Сырые окатыши контрольного класса крупности -12,5+11,2 согласно ISO или -12+10 (ГОСТ) отбирали через веерный калибр и подвергали дальнейшим испытаниям.

2.3.3 Метод определения прочности на раздавливание сырых окатышей

Определение прочности окатышей на раздавливание производили на приборе–измерителе прочности гранул ИПГ-1М.

При проведении испытаний на индикаторе отображалось значение силы (F), под воздействием которой произошло разрушение окатыша в Н. Прочность на раздавливание (X) кг/окатыш рассчитывали по формуле (10):

$$X = \frac{\sum n_1 / g}{n}, \quad (10)$$

где n_1 – показатель прочности на раздавливание одного окатыша, Н/окатыш;

n – количество окатышей, шт; g – ускорение свободного падения (9,81 м/с²).

2.3.4 Метод определения прочности на сбрасывание сырых окатышей

При определении прочности на сбрасывание, сырые окатыши помещали на штатив высотой 500 мм и поочередно сбрасывали каждый окатыш до тех пор, пока не образовывалась трещина. За прочность на сбрасывание принималось среднее арифметическое значение десяти значений. Прочность на сбрасывание (X) раз, вычисляли по формуле (11):

$$X = \frac{\sum n_1}{n}, \quad (11)$$

где n_1 – показатель прочности на сбрасывание одного окатыша, раз;

n – число окатышей, взятых на испытание, шт.

2.3.5 Метод определения пористости сухих окатышей

Пористость сухих и обожженных окатышей определяли согласно требованиям ГОСТ 25732 на весах VIBRA AJH 420 CE с комплектом измерителя плотности AJDK.

Сущность метода определения пористости окатышей заключается в измерении истинной плотности вещества стеклянным пикнометром, объёмной плотности гидростатическим взвешиванием и вычислении пористости Π , % по следующей формуле (12):

$$\Pi = \frac{\rho_t - \rho}{\rho_t} 100, \quad (12)$$

где ρ_t – истинная плотность, г/см³; ρ – объёмная плотность, г/см³.

С целью оценки влияния БПК на морфологию пористой структуры обожженных окатышей дополнительно проводили исследования свежих сколов поверхности окатышей с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа (РЭМ или СЭМ) LEO 1450 VP (фирма Carl Zeiss, Германия), с разрешающей способностью до 5 нм. Объёмное строение образцов исследовалось с помощью рентгеновского компьютерного микротомографа (мКТ) Yamato TDM-1000 (Япония). В качестве электропроводного покрытия, для снятия избыточного заряда с поверхности образца и повышения контрастности изображений,

использовали золото. Электропроводное покрытие наносили с помощью термонапылителя. Более подробно методика изучения образцов в РЭМ описана в литературе [122] [123].

Количественный анализ порового пространства окатышей проводили с помощью программного обеспечения «STIMAN» по серии изображений различного увеличения (от $\times 32$ до $\times 32000$, с кратностью 2), полученных с помощью РЭМ и мКТ. Особенности методологии изложены в работах [124] [125].

2.4 Методика проведения лабораторного обжига железорудных окатышей

Перед проведением обжига сырые окатыши контрольного класса укладывали в специальные лотки и высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Затем сухие окатыши массой не более 2 кг размещали в корзинки из нихромовой проволоки. Процесс обжига выполнялся в лабораторной высокотемпературной печи ВСП-220-1350 производства НПВП «ТОРЭКС» [126].

Управление температурным режимом печи обеспечивается с помощью измерителя-регулятора программного ТРМ-251. После термообработки обожженные окатыши остывали в естественных условиях.

Подготовленные для экспериментов образцы окатышей подвергали испытаниям на определение следующих характеристик:

- прочности на сжатие на испытательной машине ИТС-8313-1,0 в соответствии с ISO 4700;
- пористости по ГОСТ 25732.

Согласно данным (табл. 11), следует различать металлургические показатели для доменного процесса и для прямого восстановления. Окончательные выводы об «оптимальных» свойствах окатышей для доменного производства еще не сделаны [127]. Характеристики окатышей находятся в приемлемых диапазонах величин, индивидуальных для каждой доменной печи.

Металлургические свойства определяли согласно следующих ГОСТ/ТУ/ISO:

Таблица 11 – Металлургические показатели окускованного железорудного сырья, которые определялись в работе

№	Наименование показателя	Единица измерения	ГОСТ/ТУ/ISO	Норма	Примечание
1	Восст.-разруш. Индекс (RD ID R) <3,15 мм	Ед.	ISO 11257	<2	Показатель восстановления-разрушения при низкой температуре $Fe_{мет}/Fe_{общ}$
2	Металлизация	%	ISO 11257	>93	
3	Прочность на раздавливание после восстановления	даН/ок	ISO 11257	>43	
4	Способность к восстановлению $R\ 40\ dR/dt(40)/R\ 90\ dR/dt(90)$	%/мин	ISO 11258		Относительная мера оценки и степени, до которой кислород может быть удален из материала при восстановлении в условиях, аналогичных условиям процессов прямого восстановления.
5	Время восстановления, необходимое для 95 % RI	мин	ISO 11258		
6	Показатель восстановления через 90 мин (R90)	%	ISO 11258		
7	Металлизация RI90	%	ISO 11258	>90	
8	LTD >6,3 мм LTD <3,15 мм LTD <0,5 мм	%	ISO 13930	>80 <10 <10	Результаты физического испытания следует рассматривать вместе с результатами других испытаний, которые используются для оценки качества железорудных материалов для доменных печей
9	Прочность на раздавливание восстановленных окатышей R	даН/ок	ISO 13930		

Выводы по главе 2

Выбор объекта исследования – технологии окомкования железорудных концентратов в данной диссертации продиктован необходимостью повышения эффективности технологического процесса получения готовых железорудных окатышей. Бентополимерные композиции в качестве эффективного связующего

компонента в процессе окомкования железорудных концентратов являются важным резервом для достижения поставленной задачи. В этой связи, теоретическое и экспериментальное исследование применения БПК без потерь качества окатышей при возможности снижения расхода бентонитовой глины в процесс окомкования является необходимой и своевременной задачей.

Для исследования выбраны бентонитовые глины трех месторождений различного вещественного состава, железорудные концентраты Стойленского ГОКа, Соколовско-Сарбайского ГПО и Михайловского ГОКа им. А.В. Варичева и бентополимерные композиции бентонита с полиакриламидом, высоковязкой полианионной целлюлозой и ксантановой камедью.

Для анализа реологических, структурных и прочностных свойств компонентов шихты, поступающей на окомкование, и железорудных окатышей предложен комплекс современных физико-химических, физических и механических методов исследования.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА БПК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКАТЫШЕЙ

3.1 Активация бентонитовой глины кальцинированной содой, кинетика процесса

Монтмориλλονит является важным компонентом бентонита и представляет собой гидратированный алюмосиликат, состоящий из двух тетраэдрических и расположенной между ними одной октаэдрической сетки, образующих слой 2:1. По типу обменных катионов в межслоевом комплексе монтмориλλονита, бентонитовые глины классифицируют на два типа: щелочные (натриевые) и щелочноземельные (кальциевые, магниевые). Щелочные бентониты обладают более высокими технологическими характеристиками по сравнению с щелочноземельными, поскольку ионы щелочных металлов, особенно натрия, обладают большим потенциалом гидратации [128]. Следовательно, Na-монтмориλλονиты способны к большему набуханию, чем Ca-монтмориλλονиты. Чтобы улучшить качественные показатели Ca-монтмориλλονитов, их преобразуют в натриевую форму путем активации кальцинированной содой [129].

Общая химическая формула монтмориλλονита: $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_6O_{20}(OH)_4$, где $x \div 0,5-1,3$, M – одновалентный катион металла [130].

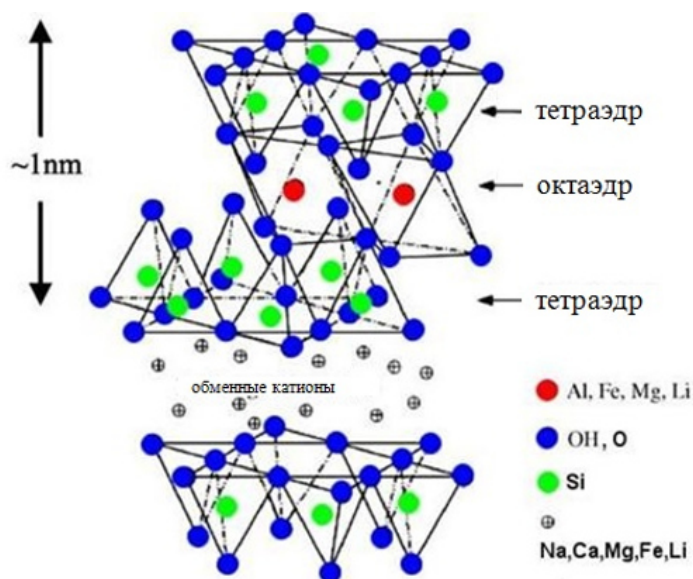


Рисунок 9. Кристаллическая структура монтмориλλονита

Таблица 12. Технологические показатели бентонитовой глины при активации

Глина	Показатель	
	Индекс набухания, мл/г	Эффективная вязкость, мПа*сек
10-ый Хутор, 7-8 пласт	До активации	
	5 - 6	1,25-1,75
	После активации	
	10 - 15	20 - 45

Между гидратированными катионами межслоевого пространства и катионами октаэдрического слоя имеется взаимодействие. Чем выше температура, при которой молекулярная вода удерживается катионами в межслоевом пространстве, тем выше температура устойчивости октаэдрического слоя минерала.

Установленная экспериментально зависимость о взаимодействии структурных элементов октаэдрического слоя и межслоевого пространства ранее с теоретических позиций обсуждалась М.В.Эйришем и др [131]. Эти авторы подчеркивают, что упорядоченное расположение ионов Mg^{+2} в октаэдрических позициях может привести к образованию прочных многослойных кристаллитов. Напротив, вхождение при кристаллизации монтмориллонита в межслоевое пространство ионов Na^{+} , может вызвать диспропорцию в распределение зарядов октаэдрического слоя и соответствующие изменения в поведении структурных единиц монтмориллонита в целом. Аналогичная тенденция наблюдается и при замещении обменных катионов Ca^{2+} на Na^{+} при активации бентонита.

Природа межслойного катиона сильно влияет на технологические показатели глины. Преобладание большого числа гидратированных ионов в межслойном катионном центре (например, Na^{+}) вызывает дезагрегацию глинистых частиц и формирование мелких тактоидов (коллоидная жидкокристаллическая фаза) с повышенной электрофоретической подвижностью [132]. Напротив, Ca^{2+} – образует прочную связь, формируя плотную и компактную структуру смектита, способствующую созданию больших агрегатов и уменьшению коллоидных свойств бентонита.

Как видно из (табл. 13,14), оптимальная активация кальцинированной содой приводит к увеличению всех реологических показателей глины. Под оптимальной активацией подразумевается необходимая и достаточная дозировка соды, которая индивидуальна для различных бентонитов. Чем качественнее исходная глина, тем меньшая дозировка соды необходима для достижения требуемых показателей. Тем не менее, предрасположенность каждого образца глины к успешной активации не всегда коррелирует с высоким содержанием монтмориллонита, что затрудняет определение качественных глин (с точки зрения активации) без дополнительных экспериментальных опытов.

На кинетику активации оказывают влияние температура, влажность материала, концентрация реагирующих веществ (содержание монтмориллонита и дозировка соды).

Результаты экспериментальных опытов по установлению оптимальной дозировки соды для активации глин характеризуют реакцию ионного обмена в глинистой составляющей двухвалентных ионов кальция и магния на одновалентный ион щелочного металла (натрия).

Таблица 13 Эффективная вязкость (мПа*с) в зависимости от дозировки соды и времени вылежки в днях при W=15%

Дозировка соды	0 дн.	3 дн.	4 дн.	7 дн.	14дн.
2%	28,38	22,60	21,35	20,34	19,09
2,5%	27,12	28,88	26,37	25,49	18,08
3%	24,73	35,91	33,02	29,26	19,09
3,5%	23,10	38,93	37,42	33,52	22,85
4%	25,62	35,16	37,42	40,68	27,37

Таблица 14 Эффективная вязкость (мПа*с) в зависимости от дозировки соды и времени вылежки в днях при W=20%

Дозировка соды	0 дн.	3 дн.	4 дн.	7 дн.	14 дн.
2%	26,87	21,60	23,61	24,4	22,6
2,5%	33,40	27,88	26,87	25,6	21,6
3%	38,17	33,65	32,15	31,1	20,1
3,5%	43,45	41,44	35,91	35,5	28,6
4%	26,37	50,30	41,44	38,9	31,6

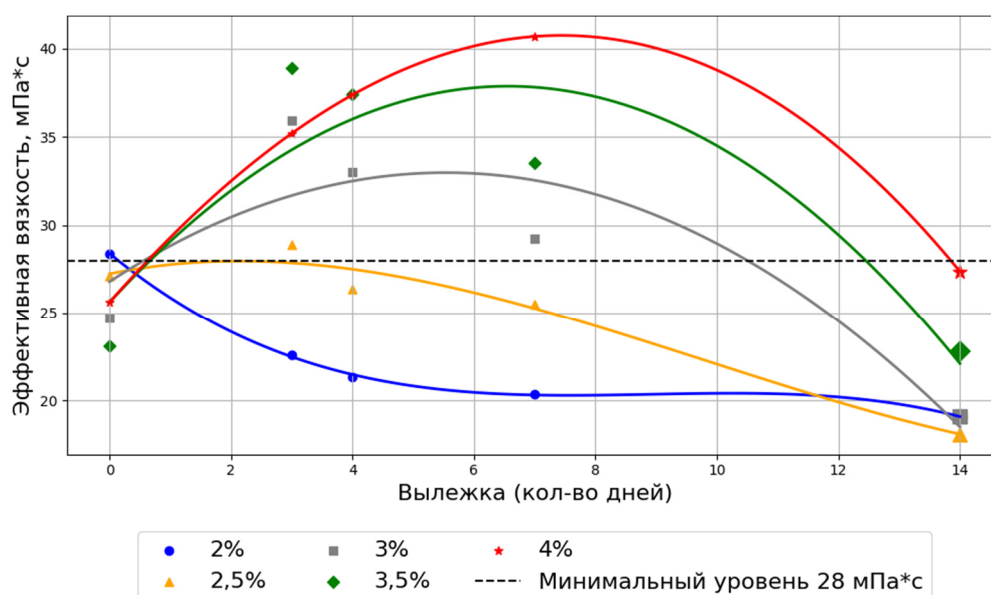


Рисунок 10. Изменение эффективной вязкости во времени при дозировке соды до 4% при влажности глины $W=15\%$

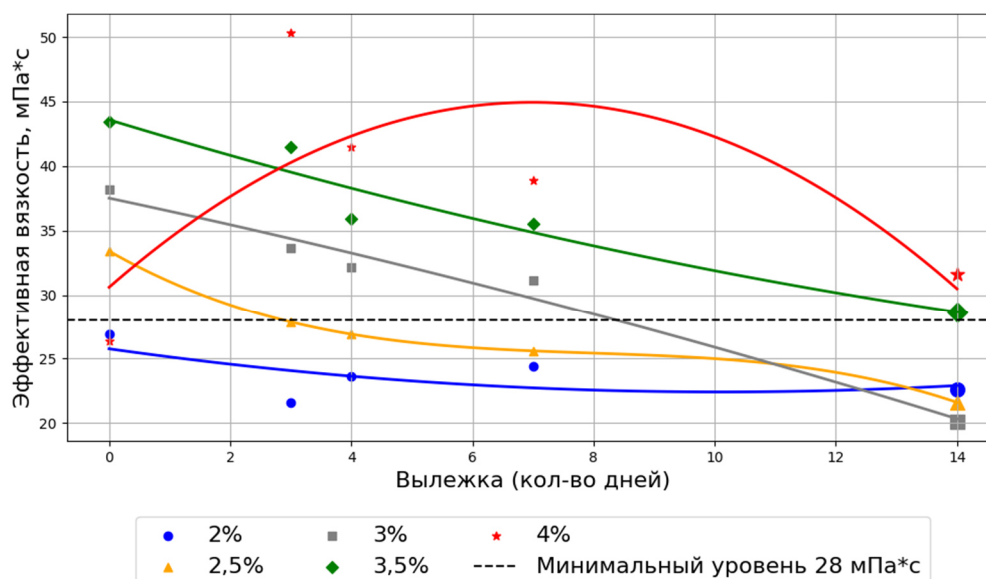


Рисунок 11. Изменение эффективной вязкости во времени при дозировке соды до 4% при влажности глины $W=20\%$

Кинетика изменения эффективной вязкости свидетельствует о прохождении реакции катионного обмена, для которой характерна обратимость. Замещённый кальций или магний распределяется в две формы, гидрокарбонатную, и карбонатную (нерастворимый осадок). Обратный катионный обмен происходит именно из-за присутствия растворимых гидрокарбонатов. Равновесие в этой

системе можно регулировать влажностью, а также pH, например, при $\text{pH} > 9,5$ более 95% Ca, Mg уходит в карбонатную форму.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что установить оптимальную дозировку соды возможно лишь после завершения катионного обмена, для чего глина после активации проходит вылежку в течении нескольких недель.

Учитывая различие качественных показателей проб глины, как по пластам, так и в пределах одного пласта (Таблица 15), сохранение стабильности качественных показателей отгружаемой продукции приобретает особую сложность.

Таблица 15. Текущие показатели добываемых глин 5-го пласта месторождения "10-ый Хутор" после активации

Наименование показателей	Ед. измерения	Нерабочий борт (выхода)	Центр часть пласта	Рабочий борт
Эффективная вязкость	мПа·с	50	41,44	26
Индекс набухания	мл/2г	38	33	26
Содержание монтмориллонита	%	63,8	62,4	56,7

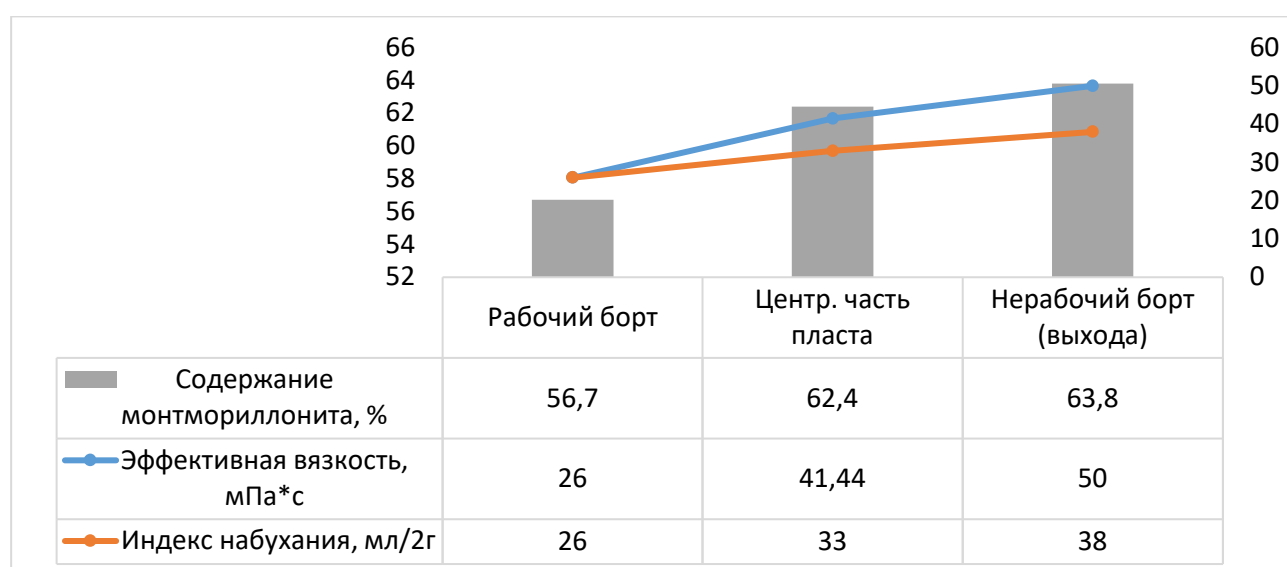


Рисунок 12. – Зависимость технологических показателей глин от содержания монтмориллонита

Данные из таблицы 15 подтверждают зависимость качественных показателей бентонита от его химического и минералогического состава. Степень набухания и эффективная вязкость бентонитовых глин прямо пропорциональны содержанию монтмориллонита: чем лучше качество глин по содержанию монтмориллонита, тем выше степень набухания и эффективная вязкость.

3.2 Взаимодействие бентонитовой глины с полимером

Система бентонит/полимер широко используется в различных отраслях промышленности, таких как производство буровых растворов [133], фармацевтике, лакокрасочном деле, керамическом производстве, бумажной промышленности и водоочистке. Однако в сфере производства железорудного сырья (главного потребителя бентонитовых глин) возможности органических добавок по изменению коллоидных и реологических свойств глин пока не нашли широкого применения в промышленных масштабах. Взаимодействия между смектитами (монтмориллонитом, сапонитом и гекторитом) и органическими соединениями представляют значительный научный и технологический интерес. Изучение глин и синтез полимерно-глинистых нанокомпозитов является одной из самых перспективных областей исследований в области материаловедения и технологии производства продукции из бентонитовых глин [134].

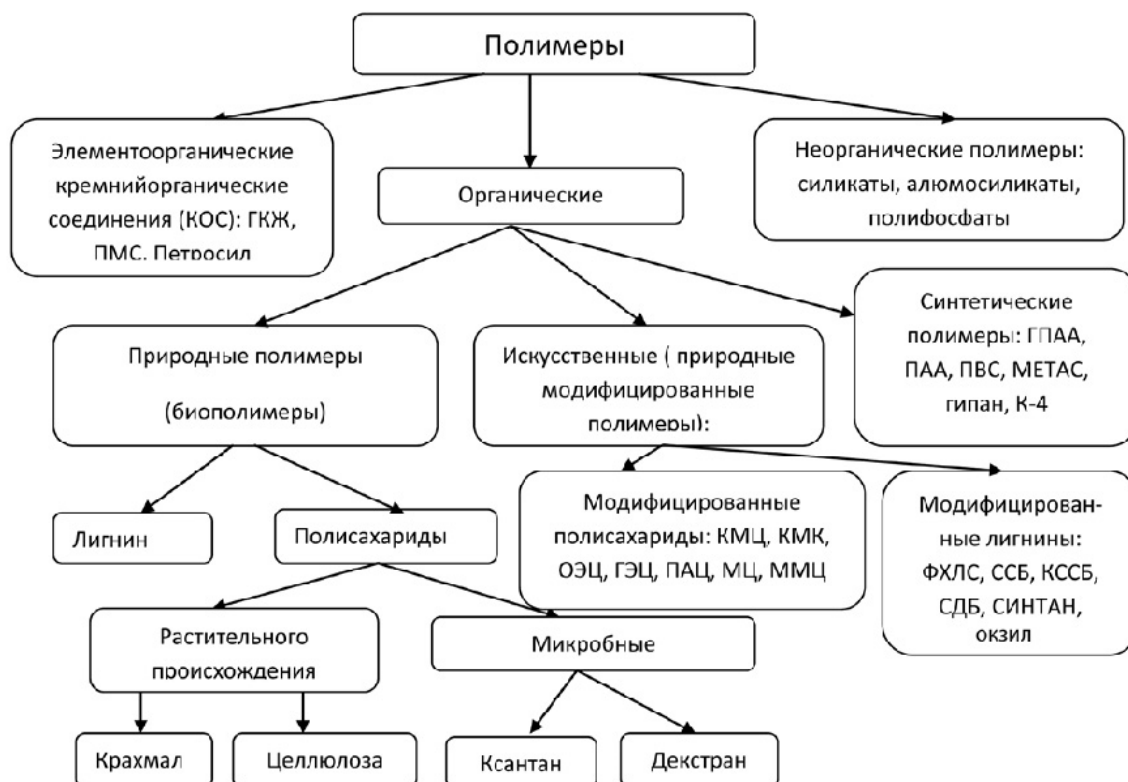


Рисунок 13. Классификация полимеров, применяемых в буровых растворах [135].

Бентонитовая глина характеризуется физико-химическими свойствами набухания и расслаивания слоев. Эти слои проявляют амфотерные свойства, обладая постоянным отрицательным зарядом и локализованными положительными зарядами. Глинистые поверхности активно взаимодействуют с полиэлектролитами посредством водородных связей, гидрофобных взаимодействий, ионного связывания, ван-дер-ваальсовых сил, электростатического притяжения и отталкивания.

Полиэлектролиты относятся к классу полимеров, содержащих электролитические группы. Разделяют три вида полиэлектролитов: катионные, анионные и амфотерные. Такие молекулы способны существовать вместе с глинистыми частицами в коллоидном растворе, влияя на адсорбционные способности, процессы флокуляции [136], реологические и тиксотропные свойства системы благодаря взаимодействию с монтмориллонитом [137].

Как правило, катионные полиэлектролиты индуцируют флокуляцию посредством нейтрализации заряда, склеивания, образования полимерных мостиков или комбинации этих взаимодействий. Способные приобретать

электрический заряд в водных растворах полиэлектролиты адсорбируются на поверхности микро- или наночастиц монтмориллонита главным образом за счет электростатических взаимодействий. Степень адсорбции в основном зависит от плотности поверхностного заряда монтмориллонита и типа заряда полиэлектролита.

Взаимодействие между смектитами и анионными полиэлектролитами часто используется для регулирования адсорбции, флокуляции и реологических свойств. Добавление анионного полиэлектролита в буровые растворы на водной основе может компенсировать недостатки буровых растворов на основе монтмориллонита. Так, полианионная целлюлоза (РАС), полиакриламиды (ПАА) и ксантановая камедь (ХГ) добавляются в буровые растворы на водной основе для получения желаемых реологических свойств.

Недавние исследования значительно углубили понимание взаимодействий между монтмориллонитом и полимерами в растворах. Разновидности полимерных добавок многочисленны, но только несколько типов были исследованы на предмет их взаимодействия со монтмориллонитом. Точные экспериментальные данные о водородных связях, гидрофобном взаимодействии, ионном связывании, электростатическом взаимодействии и силах Ван-дер-Ваальса ограничены. В частности, до сих пор не было получено количественных данных и надежных уравнений процесса. Следовательно, подробные модели и механизмы на молекулярном и атомном уровне остаются неясными.

Общепринятый механизм действия полимеров основан на том, что они покрывают каждую глиняную частицу, препятствуя их агрегации. На рис. 13 изображён принцип, демонстрирующий, как полимерные добавки могут улучшать реологические свойства монтмориллонита (такие как вязкость и сопротивление сдвигу), благодаря мощному электростатическому взаимодействию (электростатическому отталкиванию) между слоями полимера и монтмориллонита.

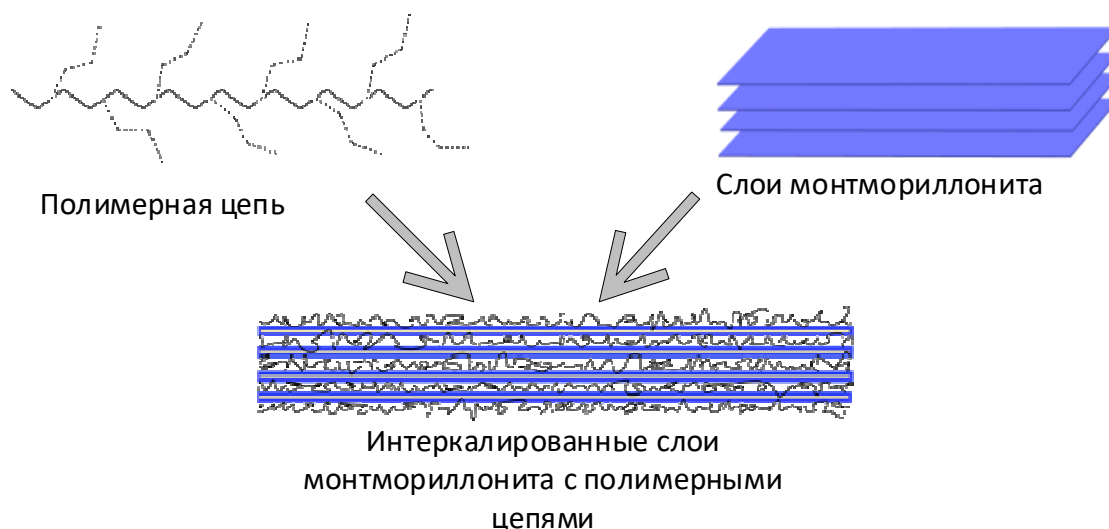


Рисунок 14. Схематичное изображение взаимодействия полимера с монтмориллонитом [138].

Вязкость растворов биополимеров является ключевой реологической характеристикой. На вязкость полимера главным образом влияют следующие факторы, определяющие объём, занимаемый макромолекулой в растворе: молекулярная масса, взаимодействие полимера с растворителем, структура полимера и концентрация раствора [139].

Для работ по исследованию бентополимерных композиций в качестве основного сырьевого компонента – активированного бентонита, выбраны качественные глины двух месторождений, которые применяются в качестве связующего в текущем производстве.

Анализ минерально-сырьевой базы высококачественных бентонитовых глин показал, что основная добыча производится в регионах, находящихся на значительном удалении от потребителей, с связи с этим, в цене на бентонитовую глину перманентно заложена переплата за транспортировку (в общей стоимости связующего в США транспортных расходов закладывается от 10%, в РФ –кратно больше). Перспективы развития МСБ бентонитовых глин в РФ устремлены в сторону увеличения этой переплаты. Рассматривая геологическую позицию и благоприятные условия образования бентонитов вулканогенного происхождения можно сделать заключение, что наиболее перспективными регионами распространения запасов высококачественного бентонита РФ является Дальний

Восток, а именно о. Сахалин, Приморский, Забайкальский, Хабаровский и Магаданский край [113].

Ежегодная потребность страны в бентонитах, особенно высококачественных – активированных, составляет 750 тысяч тонн. В связи с этим весьма актуальной является проблема создания современных технологий переработки низкокачественных бентонитов с целью получения на их основе продукции с оптимизированными технико-экономическими показателями. Результаты таких исследований позволят вовлекать в освоение ранее признанные некондиционными бентониты и бентонитоподобные глины, что повлечёт за собой значительный положительный эффект для народного хозяйства.

Также следует отметить тенденцию к уменьшению среднего объёма месторождений бентонитов, принимаемых в разработку. Таким образом, особую важность и сейчас, и в будущем составят технологии рациональной шихтовки разносортных глин для достижения стабильного уровня качества.

Учитывая, что большинство месторождений относятся к щелочноземельному типу, процесс активации при добыче глин является неотъемлемой частью технологии их переработки. Исследования существующих резервов к оптимизации активации путём применения альтернативных натрийсодержащих веществ в качестве активатора, а также интенсификации самого процесса различными воздействиями, например, при использовании механоактивации, электромагнитной обработки, воздействия ультразвука [140] представляются принципиально важными и актуальными.

Поиск альтернативных реагентов активаторов может привести к открытиям новых, ранее не обнаруженных эффектов при сочетании глин с химическими реагентами. Особенно, учитывая незначительные объём научных работ и количество научных школ, институтов и учёных, специализирующихся на глинистом сырьё. Также следует иметь ввиду глубину рассматриваемых вопросов, когда речь идёт о глинах, как например, в минералогии и коллоидной химии.

Эффект от взаимодействия между смектитами и полиэлектролитами обычно используется при применении смектит-полимерных композиций в качестве

адсорбента, флокулянта, реологической добавки. Некоторые исследования продемонстрировали возможность применения в новых областях, например в биоматериалах, материалах для трехмерной печати и сенсорных устройствах, используя преимущества взаимодействия смектитов с полиэлектролитами. Наноккомпозиты на основе смектита и иерархически-структурированные материалы могут быть изготовлены с помощью поверхностной инженерии и создания искусственных смектитов. Взаимодействия между смектитами и полиэлектролитами могут привести к образованию наногидридов в качестве биосенсоров, катализаторов и носителей лекарственных средств. Глубокое понимание взаимодействий между полимерами и смектитами также помогает расширить интеграцию, функциональность и внутренний механизм современных смектит-полиэлектролитных материалов.

В Приложении 1 приведены рентгеновские спектры четырех исследованных порошков, а также рентгенограммы обнаруженных фаз, взятые из базы данных рентгеновских спектров. Во всех случаях на спектрах указаны положения основного базального рефлекса монтмориллонита – максимума дифракции в области 12,5А [141]. Положение максимума соответствует межплоскостному расстоянию, характерному для Na-форм монтмориллонита, что подтверждает эффективность процесса активации бентонитовой глины. Полимерные добавки не влияют на положение максимума, что свидетельствует об отсутствии адсорбции макромолекул на внутренних базальных поверхностях частиц монтмориллонита.

3.3 Лабораторные исследования влияния бентополимерных композиций на процессы окомкования и обжига

В таблице 16 представлен минеральный состав образцов исходной бентонитовой глины «10-й Хутор», 5 пласт, активированный и полученных на ее основе бентополимерных композиций. Содержание основной (монтмориллонит) и сопутствующих минеральных фаз изменяется в определенном диапазоне значений, поскольку бентонит представляет собой природное сырье переменного состава.

Содержание монтмориллонита в БПК варьируется от 52,2 до 57,7% масс со средней величиной порядка 54%.

Таблица 16. Минеральный состав образцов исходного бентонита и бентополимерных композиций по данным количественной рентгеновской дифрактометрии (XRD)

Образец	«10-й Хутор», 5 пласт, активированный	БПК-4Х	БПК-6Х	БПК-7Х
Монтмориллонит	51,3	57,7	52,2	55,6
Кварц	17,7	18,8	17,7	15,5
Каолинит	5,9	3,3	3,9	5,5
Иллит	3,4	3,6	4,3	7,5
Альбит	8,3	4,9	9,3	4,2
Микроклин	7,4	9,9	7,3	5,2
Гематит	-	-	2,6	-
Кальцит	4,6	1,8	2,7	5,7
Доломит	1,5	-	-	0,7

На рис. 15 представлены ИК-спектры поглощения исследуемых образцов бентоглины (м-ние «10-й Хутор», 5 пласт) и БПК-4 (бентоглина м-ния «10-й Хутор», 5 пласт + 0,5% ксантановой камеди) в области 1800-600 см⁻¹.

В ИК-спектрах БПК в области 1800-600 см⁻¹ выявлен ряд малоинтенсивных полос поглощения, не характерных для исходного бентонита и свидетельствующих о его полимерной модификации.

Наличие полос поглощения при 1715-1725; 1499-1488-1413; 1270 см⁻¹ может свидетельствовать о присутствии карбоксильных (COO-) и простых эфирных связей (C-O-C) в полимерной модификации бентонита.

Низкая интенсивность полос полимерной составляющей объясняется низкой дозировкой полимерных добавок 0,5% в составе БПК.

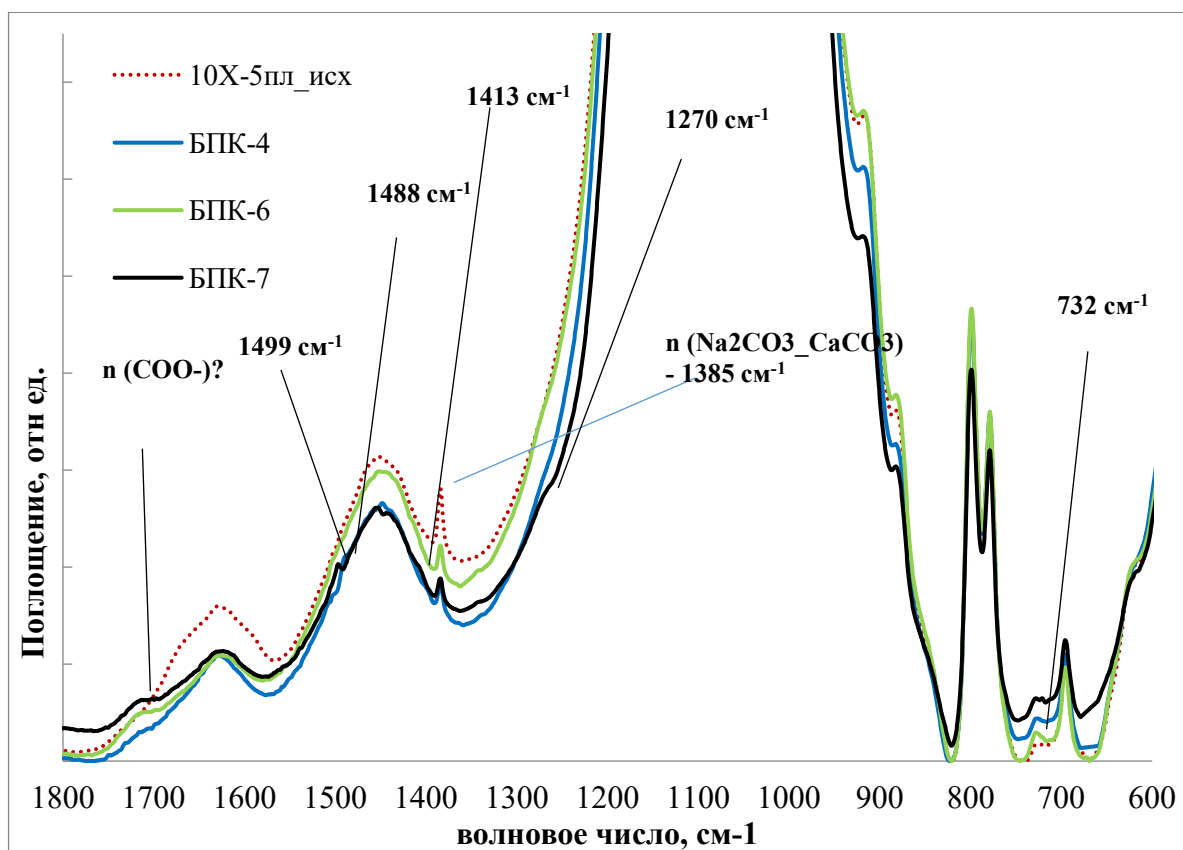


Рисунок 15. Фрагменты ИК-спектров образцов бентоглины (м-ние «10-й Хутор», 5 пласт) и БПК-4 (бентоглина м-ния «10-й Хутор», 5 пласт + 0,5% ксантановой камеди) в области 1800-600 см^{-1} , БПК-6 и БПК-7 – (бентоглина м-ния «10-ый Хутор», 5 пласт + 0,5% Высоковязкой полианионной целлюлозы от двух разных производителей, соответственно)

Кроме того, на всех спектрах присутствуют полосы поглощения в области 1380-1390 см^{-1} относящиеся к неорганическим карбонатам, что косвенно свидетельствует об активированном состоянии бентонита в результате его обработки кальцинированной содой.

3.3.1 Экспериментальное исследование процесса окомкования

доизмельченного железорудного концентрата Стойленского ГОКа: БПК-1Х, БПК-3Х.

Целью данного этапа работы являлось исследование новых составов бентополимерных связующих для использования в качестве единой (не

подразумевающей отдельного ввода) бентополимерной добавки в процессе окомкования железорудных окатышей Стойленского ГОКа.

В качестве основного ингредиента бентополимерной композиции использована активированная щелочью бентонитовая глина месторождения «10-ый Хутор» (Респ. Хакасия).

В качестве полимерных связующих изучались отечественные высоковязкие полимеры, используемые для улучшения вязкостных и фильтрационных характеристик буровых растворов (в которых они также взаимодействуют с бентонитом). Из множества веществ опытным путем были отобраны две наиболее перспективных полимерных добавки.

Произведённая и используемая в данной работе бентонитополимерная композиция – это объединённая смесь органического полимера и неорганической части (бентонитовая глина) в единый материал, который имеет улучшенные свойства как связующей, так и упрочняющей добавки.

В табл. 17 и на рис.16-18 представлены результаты исследований качественных и количественных характеристик сырых и высушенных железорудных окатышей с применением бентополимерных композиций БПК-1Х (бентонитовая глина м-ния «10-й Хутор» + 0,5% высоковязкой полианионной целлюлозы), БПК-3Х (бентонитовая глина м-ния «10-й Хутор» + анионный флокулянт StabVisco FA1520M) в сравнении с базовыми показателями. В качестве базового эксперимента использованы результаты получения окатышей из шихты текущего производства фабрики окомкования АО «СГОК».

В базовом эксперименте (при расходе бентонита 0,72%) получены сырые окатыши с массовой долей влаги 8,44 % массовой долей 86,85% класса -12,5+8мм, эквивалентным диаметром ($D_{\text{экв.}}$) 9,81 мм, прочностью на раздавливание 1,23 кг/ок., прочностью на сбрасывание 4,65 раз. Прочность сухих окатышей 3,03 кг/ок. (Т сушки – 105°C) и 7,24 кг/ок (Т сушки – 300°C).

В ходе испытаний определялась возможность снижения расхода бентонита на 20, 30, и 50 % путем ввода в шихту бентонитополимерной композиции и выборе наиболее эффективных БПК для дальнейших исследований.

При использовании БПК-1Х наблюдалось увеличение прочностных характеристик сырых окатышей: массовой долей класса -12,5+8мм до 90-94 %, эквивалентного диаметра ($D_{\text{экв.}}$) до 10-11 мм, прочности на раздавливание до 1,51 кг/ок (на 24% выше базовой), прочности на сбрасывание до 6,9 раз (на 48% выше базовой). Прочность сухих окатышей повышалась в результате сушки при 300°C до 8,18 кг/ок (на 13% выше базовой).

При использовании БПК-3Х изменение характеристик окатышей носило разнонаправленный характер.

Таблица 17. Качественные характеристики сырых окатышей с применением в качестве связующих БПК-1Х и БПК-3Х [142].

Наименование связующего	БАЗА		Снижение расхода бентонита на 20,0%		Снижение расхода бентонита на 30,0%		Снижение расхода бентонита на 50,0%	
	бентонит	0,72	БПК-1	БПК-3	БПК-1	БПК-3	БПК-1	БПК-3
Расход, %	БПК	-	0,58	0,58	0,50	0,50	0,36	0,36
1 Качество сырых окатышей:								
Массовая доля влаги, %	8,44		8,32	8,20	8,39	8,43	8,20	8,15
Эквивалентный диаметр окатышей ($D_{\text{экв.}}$), мм	9,81		10,49	9,48	10,65	10,23	11,17	9,99
Прочность на раздавливание, кг/ок.	1,23		1,43	1,27	1,44	1,32	1,51	1,28
Прочность на сбрасывание, раз	4,65		5,35	4,75	6,90	5,30	6,80	5,25
2 Качество сухих окатышей:								
Прочность сухих окатышей, кг/ок. (Т сушки - 105°C)	3,03		2,97	1,74	1,91	1,60	1,27	1,20
Прочность сухих окатышей, кг/ок. (Т сушки - 300°C)	7,24		8,18	5,88	7,47	6,02	7,28	5,05

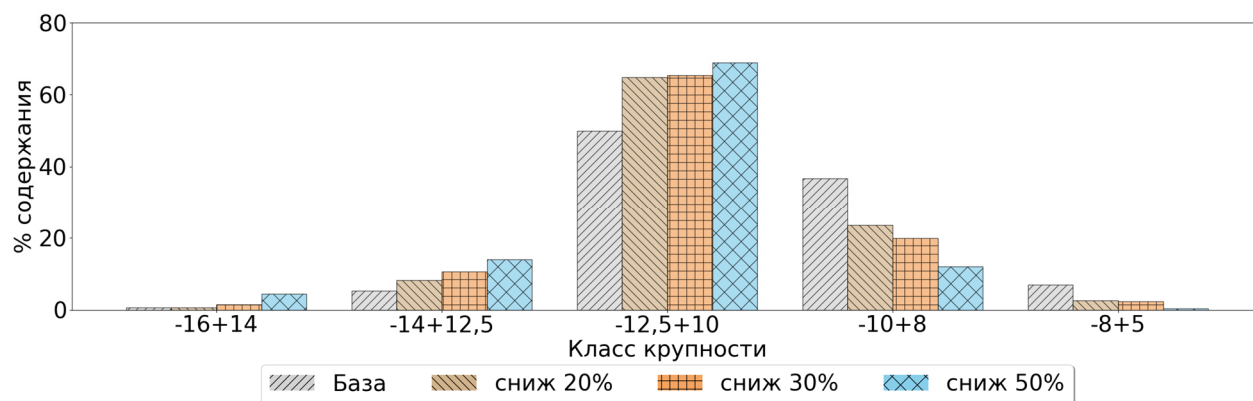


Рисунок 16. Массовая доля классов крупности (мм), % БПК-1Х

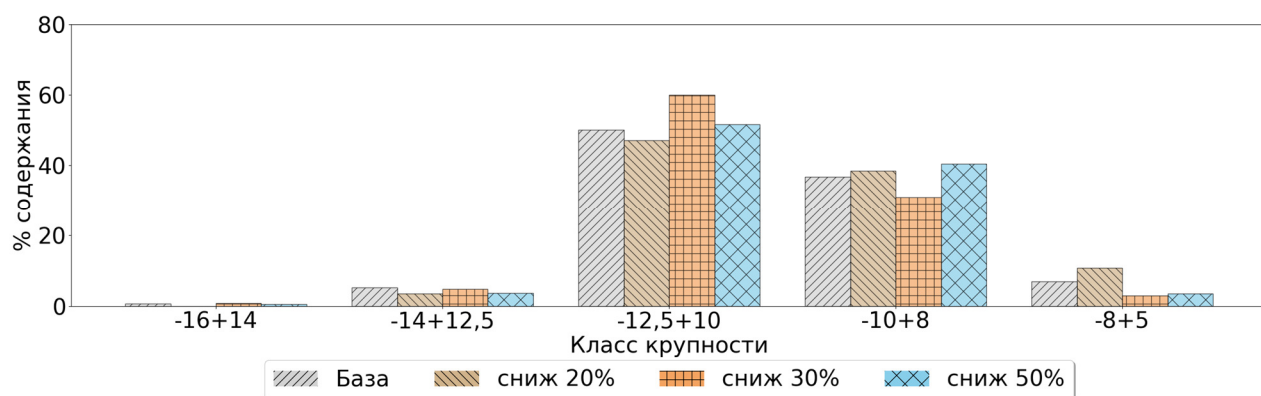


Рисунок 17. Массовая доля классов крупности (мм), % БПК-3Х

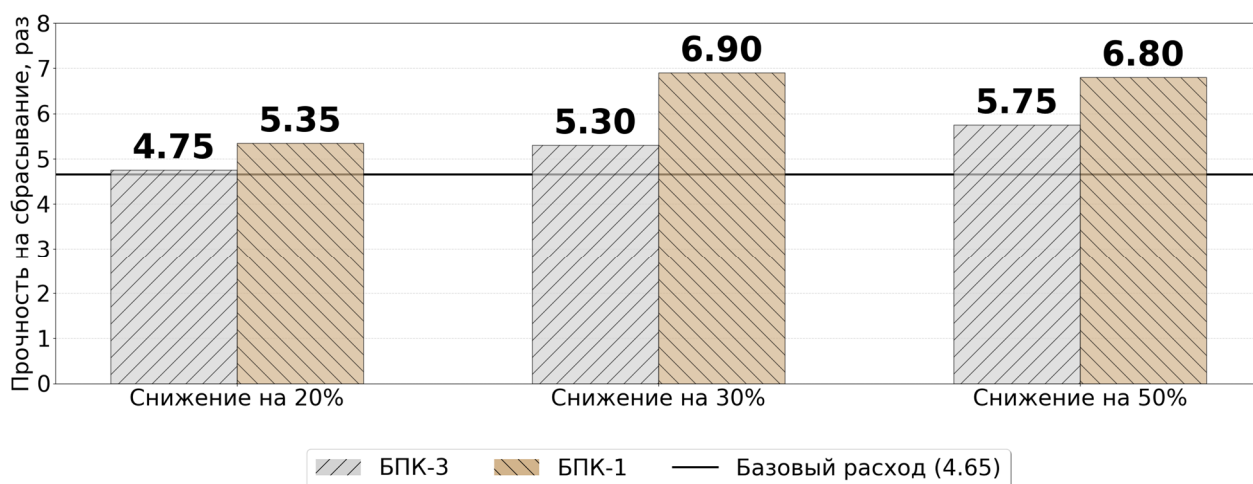


Рисунок 18. Прочность сырых окатышей на сбрасывание

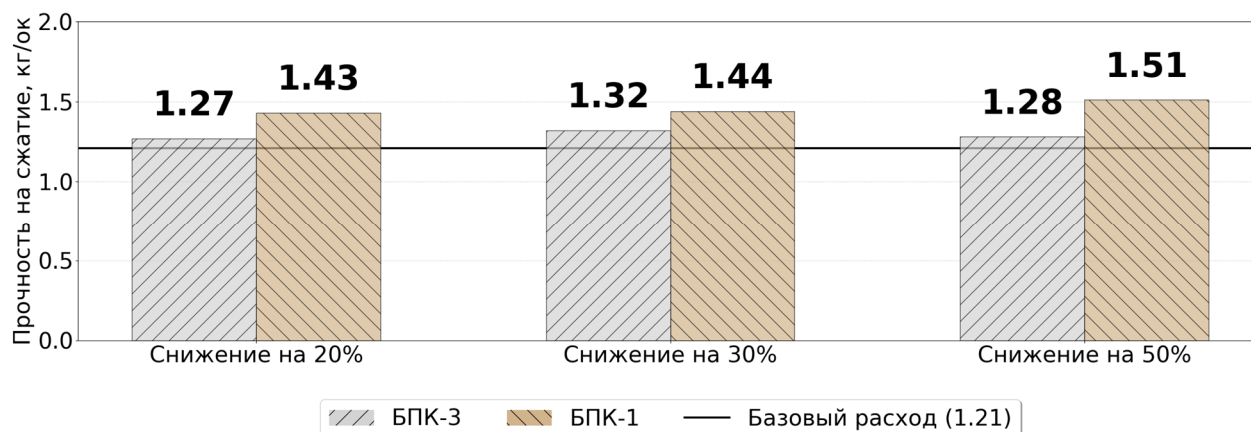


Рисунок 19. Прочность сырых окатышей на сжатие

С применением БПК-3X при снижении расхода на всех этапах испытаний наблюдается повышенное содержание класса крупности минус 10 мм плюс 8 мм, что в технологическом процессе может привести к увеличению циркуляционной нагрузки. Прочностные характеристики сырых окатышей на раздавливание и сбрасывание оставались на уровне базовых значений, высушенных окатышей при $T=300^{\circ}\text{C}$ снизились по отношению к базовым показателям (в среднем на 1,59 кг/ок).

Таким образом, в результате проведенных лабораторных испытаний установлено, что наиболее эффективной бентополимерной добавкой является композиция БПК-1X с расходом в шихту 0,50%, что на 30% меньше базового расхода бентонита.

Одним из обязательных условий успешного протекания процесса уплотнения комков и окомкования шихты, наряду с подходящим гранулометрическим составом, оптимальной влажностью и наличием зародышей-комков в объеме влажного материала, является приложение определенных динамических уплотняющих усилий. Основное динамическое воздействие на комкующийся материал происходит при контакте с неподвижным или движущимся слоем материала в окомкователе и с его стенками. В таком случае большая часть кинетической энергии, приобретаемая комком при скатывании в окомкователе, расходуется на деформацию, то есть на перемещение зерен в комке и его уплотнение. В процессе накатывания, при столкновениях окатышей, происходит их упрочнение, присоединение новых зерен шихты и формирование шарообразной

формы. Давление, возникающее при столкновениях, меняется в зависимости от скорости перемещения окатышей и их размера, и может достигать нескольких тысяч и даже десятков тысяч ньютонов. Согласно некоторым исследователям, сравнивавшим плотность сырых окатышей и брикетов, полученных при различных давлениях, частицы в окатышах испытывают значительные нагрузки, поскольку для получения брикета аналогичной плотности требуется давление до 5-7 кН/см² (500-700 кг/см²) [143].

Благодаря связующим свойствам БПК-1Х, при снижении расхода на 30% (6,09 кг/т против базового 8,7 кг/т) ее использование в процессе окомкования обеспечивает получение окатышей с более однородным гранулометрическим составом и с улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с базовыми значениями.

Экспериментальные исследования по лабораторному сырому окомкованию концентрата СГОКа показали, что применение БПК позволяет одновременно:

- снизить расход бентоглины в процесс окомкования
- улучшить физико-механические свойства сырых и сухих окатышей.

Результаты опытного сырого окомкования для перспективных связующих в подавляющем большинстве случаев превышают базовые значения или сравнимы с ними [15] [85] [83]. Поэтому было решено, что для объективной оценки перспективности нового состава связующего БПК-1Х целесообразно проведение полного лабораторного испытания по схеме приготовление шихты – окомкование – обжиг с оценкой качественных (прочностных и металлургических) характеристик уже готовых обожжённых окатышей.

С целью уточнения механизма улучшения процесса окомкования и качества сырых окатышей проводились исследования по определению краевого угла смачивания поверхности магнетита Стойленского месторождения раствором связующего БПК-1Х в дозировке от 0,1 до 5% по методике, подробно описанной Главе 2. Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18. Данные по краевому углу смачивания при различных концентрациях связующего

Дозировка	Бентонит	БПК-1Х
0,10%	43,9°	53,9°
0,20%	46,4°	51,8°
0,30%	45,9°	49,7°
0,40%	44,7°	45,9°
0,50%	44,1°	43,9°
1%	46,5°	43,9°
2%	43,7°	40,8°
3%	45,3°	37,7°
4%	41°	38,1°
5%	40,4°	36,5°

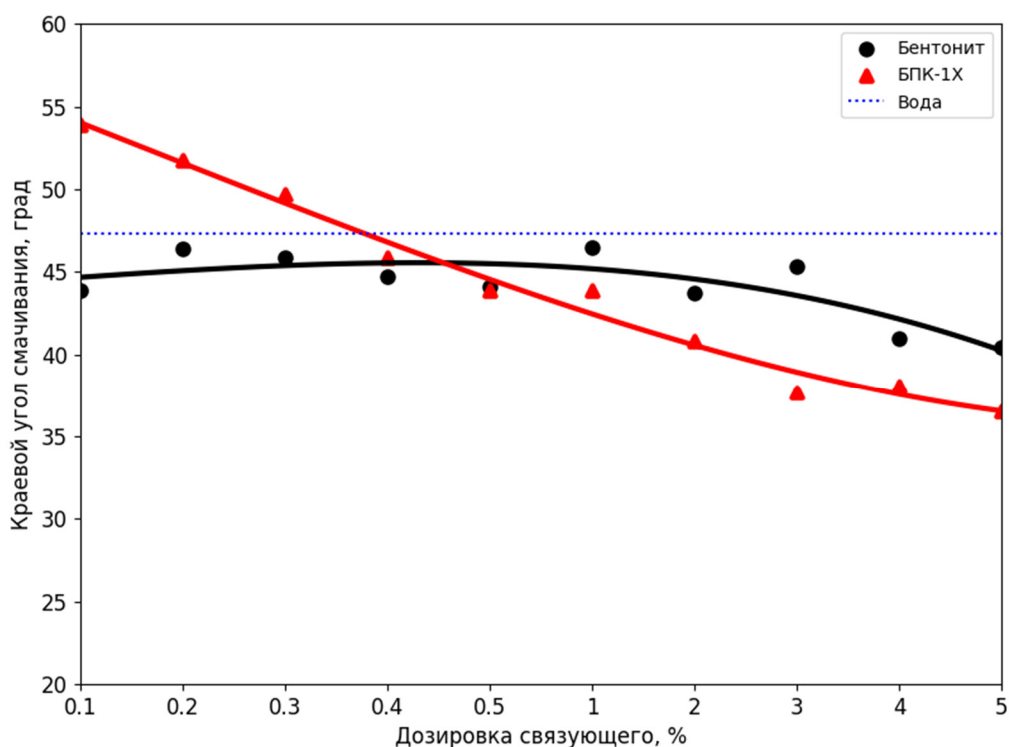


Рисунок 20 Изменение краевого угла смачивания поверхности магнетита в зависимости от дозировки связующего

Установлено, что увеличение дозировки бентонита лишь незначительно влияет на краевой угол смачивания. Увеличение дозировки БПК-1Х значительно влияет на краевой угол смачивания, снизив его с 53,9° до 36,5° (на 32%).

Уменьшение величины угла смачивания свидетельствует о повышении гидрофильности поверхности магнетита, что благоприятно отражалось на процессе окомкования. Кроме того, высокая смачиваемость способствует равномерному

распределению связующего, также повышалась вязкость жидких мостиков между частичками комкуемого материала, тем самым повышая энергию взаимодействия, энергию капиллярного притяжения и вязкостную энергию частиц – формированию более прочных связей, что благоприятно сказалось на качестве сырых окатышей [145]. Хорошая смачиваемость обеспечивает оптимальное распределение влаги внутри массы, что позволяет достичь необходимой пластичности смеси для формирования плотных и однородных окатышей.

3.3.2 Исследование по окомкованию высококачественного железорудного концентрата АО «ССГПО» с применением БПК-1Х и высококачественного Таганского бентонита

Полимерная часть бентополимерной композиции в этом исследовании представлена высоковязкой полианионной целлюлозой (ПАЦ ВВ) – универсальной буровой добавкой с высокой степенью полимеризации и большой молекулярной массой, служащей в качестве регулятора вязкости, для контроля водоотдачи и ингибирования глин в буровых растворах.

При экспериментальных исследованиях эффективности процесса лабораторного термоупрочняющего обжига железорудных окатышей СГОКа были получены две пробы обожжённых окатышей, произведённых лабораторно с бентонитовым связующим текущего производства и с БПК-1Х (бентонитовая глина м-ния «10-й Хутор» + 0,5% высоковязкой полианионной целлюлозы).

В первую очередь, оценивались прочностные характеристики полученных окатышей, а именно, прочность на сжатие обожжённых окатышей, составившая для базовых и бентополимерных окатышей (со снижением расхода на 30%) 392 и 350 кг/окатыш, соответственно. В процессе термоупрочнения окатышей их необходимые металлургические характеристики достигаются как за счет твердофазного спекания рудных фаз, так и за счет образования расплава в процессе обжига при максимальной температуре, застывающего в процессе охлаждения в виде железосиликатного стекла и образующего структуру окатышей необходимой прочности в исходном состоянии и в процессе восстановления в доменной плавке.

Причем, если в производстве офлюсованных окатышей получение такого количества расплава (2-6%) не вызывает трудностей, то в случае неофлюсованных окатышей получение такого количества расплава может быть проблематичным [97].

Результаты исследования показали, что снижение расхода связующего (представленного легкоплавкими силикатами) на 30% критически отразилось на прочности обожженных окатышей.

Таким образом, установлено, что оптимальная дозировка БПК-1Х, обеспечивающая улучшение всех качественно-технологических показателей сырого окомкования, не обеспечивает увеличения эффективности термоупрочняющего обжига для неофлюсованных окатышей из доизмельченного концентрата. Тем не менее, применение БПК положительно отразилось на химическом составе готовых окатышей, массовая доля $Fe_{общ}$ увеличилась на 0,2%, в свою очередь SiO_2 снизилась на 0,19% (Таблица 19).

Таблица 19. Химический состав окатышей, произведенных с разными связующими

Наименование связующего	Массовая доля компонента в окатышах, %			
	$Fe_{общ}$	FeO	SiO_2	CaO
Базовый бентонит	65,9	0,29	4,94	0,22
БПК-1Х	66,1	0,22	4,75	0,20

Уменьшение расхода бентонита является важным резервом для оптимизации химического состава готовых окатышей, что особенно важно для высококачественных окатышей, получаемых из дообогащенных концентратов - в первую очередь, из-за химического состава бентонитовой глины, состоящей более чем на 70% из оксидов кремния и алюминия [146], что приводит к снижению качества окатышей по содержанию $Fe_{общ}$ на 0,4-0,6% [85]. Применение бентополимерных композиций в качестве связующего позволяет оптимизировать расход бентоглины.

В этом исследовании качественные характеристики окатышей, произведенных с применением БПК сравнивали с характеристиками окатышей, произведенных не с применяемой на фабрике окомкования ССГПО связующей добавкой (пестроцветной глиной, содержащейся во вскрышных породах), а с лучшей и наиболее перспективной из известных на сегодняшний день бентонитовых глин СНГ – месторождения «Таганское», Казахстан. Уникальные реологические свойства бентонитовых глин данного месторождения обусловлены высоким содержанием основного минерала. По данным рентгеноструктурного и термического анализов содержание монтмориллонита в бентонитовых горизонтах этого месторождения достигает 90-98% [147].

Таким образом, эффект от применения БПК в процессе окомкования и обжига сравнивался с эффектом от применения бентонитового связующего, приближенного к эталонному по своим реологическим показателям.

Для БПК и бентонитового связующего по результатам испытаний по сырому окомкованию был определен оптимальный расход, составивший для каждого из связующих 0,4%. Дальнейшее увеличение расхода связующего нецелесообразно, так как при установленном расходе прочностные свойства сырых и высушенных окатышей удовлетворяли техническим требованиям.

Таблица 20. Прочностные характеристики необожженных окатышей

Показатель Связующее	Прочность на сжатие сырых окатышей, кг/ок	Прочность на сжатие сухих окатышей, кг/ок	Прочность на сбрасывание, п раз h=500 мм
БПК расход 0,4%	1,29	5,71	2,5
Бентонит (Таганское) расход 0,4%	1,27	6,31	2,6

Благодаря применению высококачественных связующих были получены железорудные окатыши с высокой прочностью на сжатие и на удар (B^{+5}),% (Таблица 21)

Таблица 21. Прочностные свойства обожженных окатышей

Связующее	Расход связующей добавки, %	Прочностные характеристики обоженных окатышей		Пористость, %
		На удар (B^{+5}), %	на сжатие, кг/ок.	
Бентонит (Таганское)	0,4	98,0	314,0	21,7
БПК-1Х	0,4	98,1	318,0	22,8

Таблица 22. Химический состав обожженных окатышей

При применении БПК пористость окатышей увеличилась на 1,1%, что

Связующее	Химический состав обожженных окатышей, %							
	$Fe_{общ}$	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	S	Проч.
Бентонит (Таганское)	66,44	0,66	2,7	0,51	0,71	0,99	0,0018	0,19
БПК-1Х	66,34	0,94	2,68	0,52	0,70	0,99	0,0022	0,2

привело к повышению индекса восстановимости по ISO 4695 dR/dT , %/мин, составивший 0,7 для окатышей, произведенных с БПК, и 0,66 для окатышей, произведенных с бентонитом месторождения Таганское.

Высокие реологические показатели связующих дают возможность получать качественные сырые, сухие и обожженные окатыши. Благодаря применению

бентополимерной композиции удастся оптимизировать химический состав окатышей при оптимальном расходе связующего.

Результаты данного исследования продемонстрировали, что при применении как бентополимерной композиции, так и высококачественного бентонита при снижении расхода связующего удастся получить сопоставимые качественные характеристики окатышей. Таким образом, замена бентонитового связующего на более качественное или на бентополимерную композицию следует считать равноправными вариантами реализации идеи снижения расхода связующего.

Выводы по главе 3.

При подготовке бентонитовых глин к использованию в качестве основы БПК активация кальцинированной содой улучшает реологические характеристики бентонитовых глин, что приводит к более эффективной гидратации и дезагрегации глинистых частиц в процессе окомкования.

Степень набухания и эффективная вязкость бентонитовых глин прямо пропорциональны содержанию монтмориллонита: чем лучше качество глин по содержанию монтмориллонита, тем выше степень набухания и эффективная вязкость.

Полимерные добавки модифицируют структуру бентонита. В ИК-спектрах БПК выявлен ряд малоинтенсивных полос поглощения при 1715-1725; 1499-1488-1413; 1270 см⁻¹, не характерных для исходного бентонита и свидетельствующих о его полимерной модификации.

При использовании БПК происходит снижение величины краевого угла смачивания с 53,9° до 36,5° (на 32%), что свидетельствует о повышении гидрофильности поверхности магнетита и благоприятно отражается на процессе окомкования. Повышенная смачиваемость позволяет достичь необходимой пластичности смеси для формирования плотных и однородных окатышей.

Установлена эффективность бентополимерной композиции БПК-1Х по сравнению с бентонитом. При использовании БПК-1Х наблюдалось увеличение

доли контрольного класса крупности и прочностных характеристик сырых окатышей: массовой доли класса -12,5+8мм до 90-94 %, эквивалентного диаметра ($D_{\text{экв.}}$) до 10-11 мм, прочности на раздавливание до 1,51 кг/ок (на 24% выше базовой), прочности на сбрасывание до 6,9 раз (на 48% выше базовой). Прочность сухих окатышей повышалась в результате сушки при 300°C до 8,18 кг/ок (на 13% выше базовой).

Рациональный расход БПК-1Х в шихту составил 0,50%, что на 30% меньше базового расхода бентонита. Применение БПК положительно отразилось на химическом составе готовых окатышей, массовая доля Feобщ увеличилась на 0,2%, в свою очередь SiO₂ снизилась на 0,19%

Благодаря связующим свойствам БПК-1Х, при снижении расхода на 30% (6,09 кг/т против базового 8,7 кг/т) ее использование в процессе окомкования обеспечивает получение окатышей с более однородным гранулометрическим составом и с улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с базовыми значениями.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА БПК НА СТРУКТУРУ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКАТЫШЕЙ.

4.1 Применение различных составов БПК при окомковании и обжиге DR окатышей из дообогащённого концентрата. Влияние БПК-4Х на металлургические свойства окатышей для прямого восстановления.

Данное исследование проводилось на высококачественном концентрате, предназначенном для производства DR окатышей. Относительно рядовых, DR окатыши обладают более высоким содержанием железа и низким уровнем вредных примесей – кремния и серы.

Рецептура исследуемых связующих отличалась как по типу применяемой полимерной добавки, так и незначительно по дозировке кальцинированной соды Na_2CO_3 в исходную глину до достижения достаточного уровня реологических свойств активированного бентонита. Дозировка полимерной добавки одинакова в каждом из трех связующих. Основа каждого из исследуемых связующих – бентонитовая глина месторождения 10-ый Хутор (Респ. Хакасия)

Для данного этапа проводился значительный объём исследований сырья для производства БПК. Так как это исследование включало в себя опытно-промышленные испытания, неизбежно во внимание брался сырьевой вопрос. Важно было не только доказать работоспособность БПК и положительный эффект от его использования, но и гарантировать объёмы соответствующего и стабильного качества для последующих испытаний и применения.

Результаты испытаний по производству БПК из глин пластов №6,5,8 месторождения «10-ый Хутор» представлены в прил. 2,3,4. По этой же методике было опробовано множество пластов бентонитовых глин.

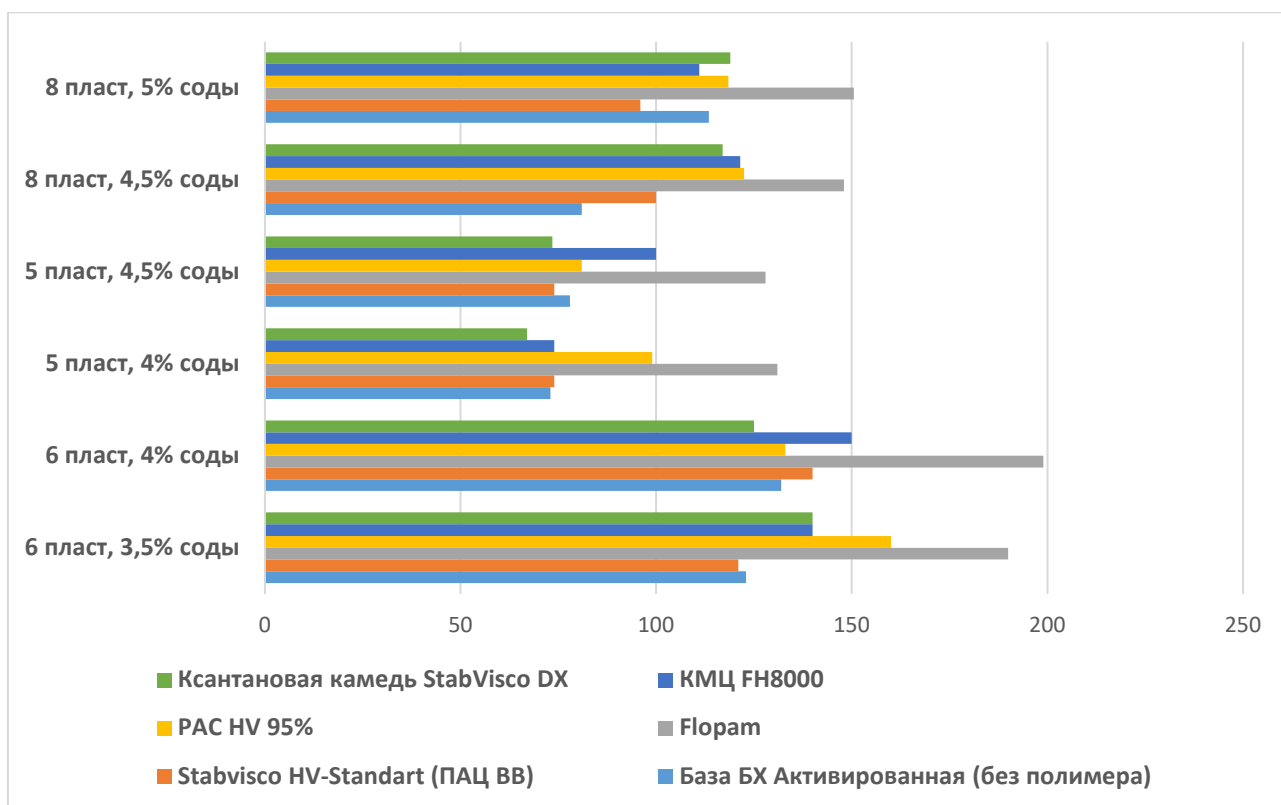


Рисунок 21. Изменение эффективной вязкости при взаимодействии с содой и полимером. Расход полимера 0,5%

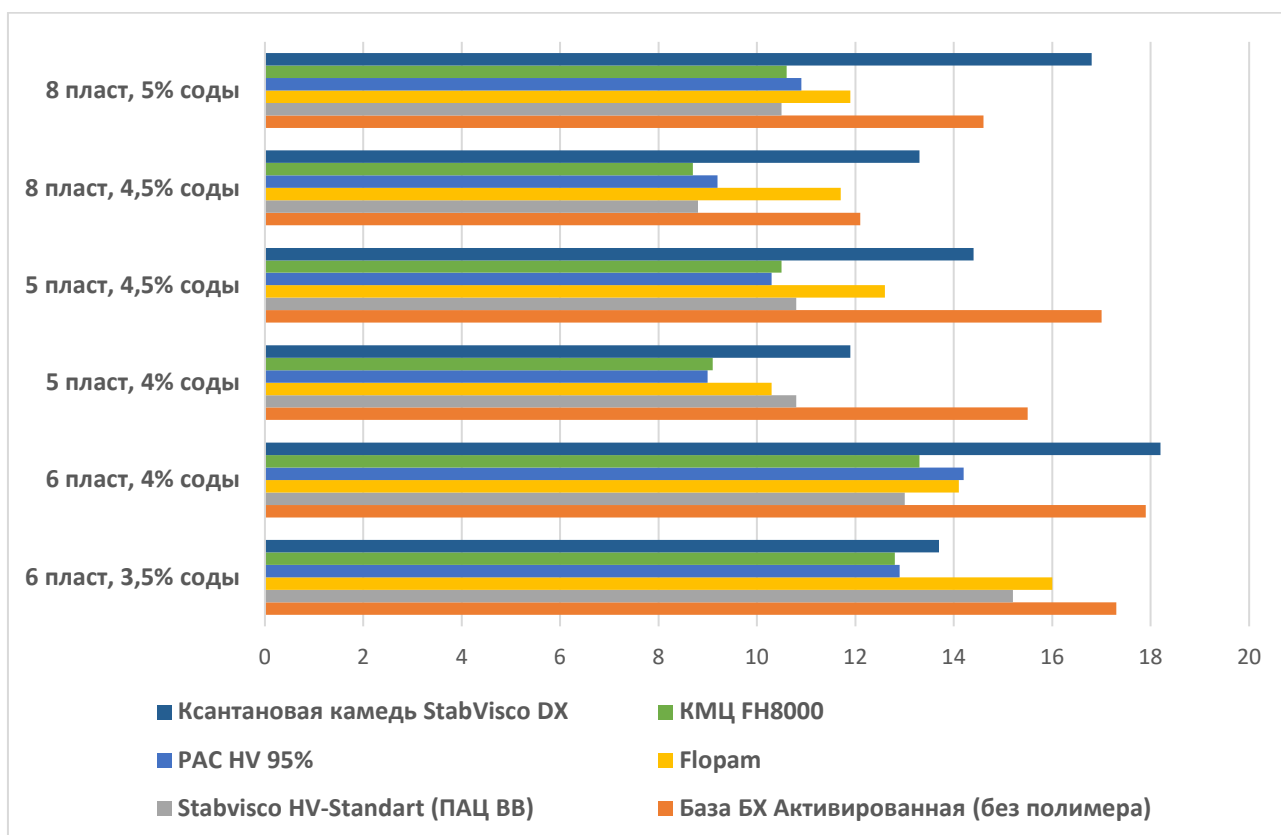


Рисунок 22. Изменение набухаемости при взаимодействии с содой и полимером. Расход полимера 0,5%

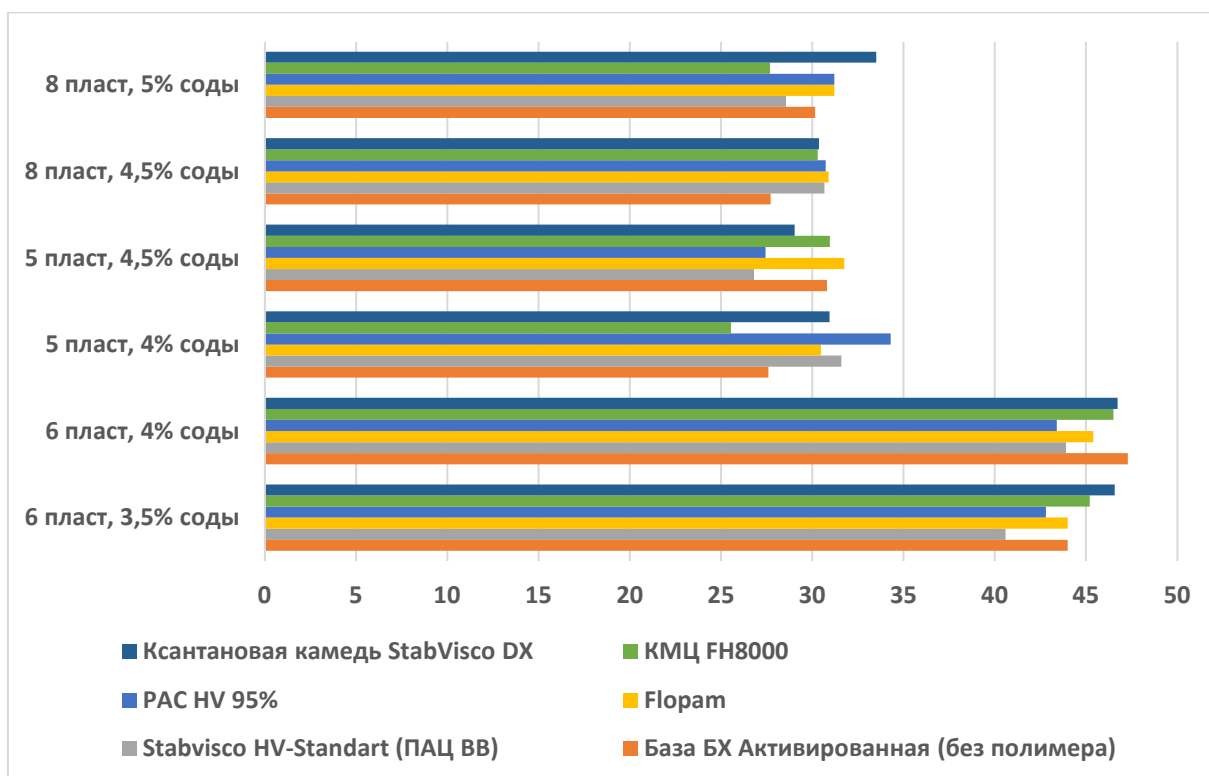


Рисунок 23. Изменение индекса набухания при взаимодействии с содой и полимером. Расход полимера 0,5%

Данные, полученные в исследованиях характеристик БПК (рис.21-23), показывают, что в отличие от чистого бентонита, такие реологические свойства БПК, как эффективная вязкость и набухаемость, не могут однозначно определять их качество. Этот вывод подтвержден результатами работ с полимерами Floform и Peridur [148]. Часто увеличение эффективной вязкости сопровождается снижением способности к набуханию. Тем не менее, степень набухаемости и скорость набухания бентонита остаются важными параметрами при определении оптимального расхода связующего. Оптимальное количество бентонита можно установить только с обязательным учётом объёма свободной (капиллярной) воды в шихте, степени набухаемости и скорости набухания бентонита. Последний параметр особенно важен, учитывая ограниченное время контакта бентонита с увлажнённым концентратом в рамках технологического процесса окомкования, а скорость набухания бентонита зависит как от его качества, так и от ионного состава поровой жидкости [149].

Таблица 23. Сводная таблица по изменениям реологических свойств бентополимерных композиций при взаимодействии глины различных пластов с содой и полимерами

Номер пласта, дозировка соды	Качественная характеристика	Бентонит м-ния «10-ый Хутор»	Stabvisco HV- Standart (ПАЦ ВВ)	Flopam (ПАА)	РАС HV 95%	КМЦ FH8000	Ксантановая камедь StabVisco DX
6 пласт, 3,5% соды	Эф.вязкость	123	121	190	160	140	140
	Набухаемость	17,3	15,2	16	12,9	12,8	13,7
	Индекс набухания	44	40,6	44	42,8	45,2	46,57
6 пласт, 4% соды	Эф.вязкость	132	140	199	133	150	125
	Набухаемость	17,9	13	14,1	14,2	13,3	18,2
	Индекс набухания	47,3	43,9	45,4	43,4	46,5	46,73
5 пласт, 4% соды	Эф.вязкость	73	74	131	99	74	67
	Набухаемость	15,5	10,8	10,3	9	9,1	11,9
	Индекс набухания	27,59	31,6	30,47	34,3	25,54	30,95
5 пласт, 4,5% соды	Эф.вязкость	78	74	128	81	100	73,5
	Набухаемость	17	10,8	12,6	10,3	10,5	14,4
	Индекс набухания	30,81	26,81	31,75	27,44	30,97	29,04
8 пласт, 4,5% соды	Эф.вязкость	81	100	148	122,5	121,5	117
	Набухаемость	12,1	8,8	11,7	9,2	8,7	13,3
	Индекс набухания	27,72	30,67	30,9	30,73	30,29	30,37
8 пласт, 5% соды	Эф.вязкость	113,5	96	150,5	118,5	111	119
	Набухаемость	14,6	10,5	11,9	10,9	10,6	16,8
	Индекс набухания	30,15	28,57	31,21	31,21	27,68	33,51

Анализ полученных данных (табл.23) показал, что эффективная вязкость увеличивается при использовании каждого из пяти полимерных соединений, с некоторыми значительнее остальных. По набухаемости относительно базового улучшение продемонстрировал только состав с ксантановой камедью (и только в половине случаев). Данные по индексу набухания позволяют установить отсутствие влияния добавки соды и полимера на этот показатель.

Свойства ксантановой камеди, такие как термостабильность и псевдопластичность, делают этот полимер привлекательным для оптимизации процесса окомкования и улучшения прочностных характеристик окатышей.

Небольшие добавки связующего бентонита способствуют упрочнению окатышей благодаря формированию и развитию пространственных коагуляционных структур в поровых суспензиях. В результате улучшается как пластичность структуры, так и её сопротивление сдвигу.

Железородная шихта на окомкование является влажным сыпучим материалом, любая деформация которого сопровождается сдвигом, т.е. скольжением зерен концентрата относительно друг друга. В отличие от жидкостей сыпучие материалы в состоянии выдерживать определенные усилия сдвига. Деформация в них не наступает до тех пор, пока не преодолено некоторое напряжение сдвига τ_a , которое называют предельным сопротивлением сдвигу или пределом текучести сыпучего материала [150]. Уплотнение окатышей при окомковании происходит в том числе и за счет способности вязкого связующего воздействовать на напряжение сдвига между частицами железорудного концентрата. Поэтому, в большинстве случаев увеличение эффективной вязкости связующего приводит к увеличению прочности сырых окатышей.

Было выдвинуто предположение, что при увеличении сдвиговых напряжений в процессе накатки окатышей вязкость ксантана резко снизится, усиливая пластичность структуры окатышей и облегчая скольжение между частицами концентрата, что улучшит их комкуемость. После этого, когда окатыш окажется в состоянии покоя (без динамических нагрузок), разъединённые молекулы ксантана восстановят свою структуру, что приведет к быстрому восстановлению исходной вязкости [151]. Это положительно скажется на прочностных характеристиках окатышей, поступающих в обжиговую машину. Несмотря на различные механизмы формирования прочности сырых и обожжённых окатышей, дефекты структуры, возникающие в процессе окомкования и транспортировки, влияют на качество обожжённого продукта. Степень этого влияния обратно пропорциональна эффективности используемого связующего. Это положение позволяет установить наличие наследственных связей между прочностными показателями сырых и обожжённых окатышей, что подтверждается данными корреляционно-регрессионного анализа, показавшего,

что увеличение прочности сырых окатышей на 1 Н приводит к повышению прочности обожжённых окатышей на 0,16 кН [152].

Результаты проведённых лабораторных испытаний окомкования и обжига продемонстрировали высокую эффективность бентополимерной композиции с добавлением ксантановой камеди (Таблица 24).

Таблица 24. Результаты экспериментальных исследований

Вид связующего	Выход контрольного класса, %	Прочность сырых окатышей на раздавливание, кг/ок	Прочность сырых окатышей на сбрасывание, раз	Прочность обожженных окатышей, кг/ок	Пористость обожженных окатышей
Бентонит	▼ 58,3	▼ 1,34	▼ 6,2	▼ 282	▼ 21,4
БПК с Ксантановой камедью	▲ 65,4	▲ 1,78	▲ 6,9	▲ 341,5	▲ 22,4

В сравнении с базовым бентонитовым связующим на этапах сырого окомкования и обжига:

- выход контрольного класса -12,5+10 мм увеличился на 7% абс. (с 58,3 до 65,4%)
- прочность сырых окатышей на раздавливание увеличилась на 33% (с 1,34 до 1,78 кг/ок).
- прочность сырых окатышей на сбрасывание увеличилась на 11% (с 6,2 до 6,9 раз).

Достигнутое улучшение перечисленных показателей демонстрирует принципиальную возможность оптимизации процесса производства окатышей. Увеличение выхода продукта контрольного класса крупности и прочностных свойств окатышей позволит повысить производительность участка, а также снизить циркуляционную нагрузку на окомкователь.

По качественным показателям готовых окатышей:

- прочность обожженных окатышей увеличилась на 21% (с 282 до 341,5 кг/ок).

- пористость обожженных окатышей увеличилась на 5% отн. (с 21,4 до 22,4%).

Особая роль в формировании качества окатышей принадлежит пористости, которая определяет, как их механические свойства, так и скорость восстановления в условиях доменной печи. Обычно влияние пористости на прочность окатышей описывается через толщину перемычек между порами – чем выше пористость, тем тоньше перемычки, и соответственно, ниже прочность. Формирование порового пространства зависит от содержания пустой породы и количества веществ, которые пиролизически улетучиваются при обжиге, создавая развитую пористую структуру. Однако увеличение пористости не всегда приводит к улучшению восстановимости. Это подчеркивает необходимость тестирования обожженных окатышей на металлургические свойства, даже если имеются данные об их пористости [153].

Тем не менее, многие исследования показывают, что прочность обожженных окатышей возрастает одновременно с увеличением их пористости при использовании полимерных добавок. Механизм такого упрочнения может включать следующие факторы:

- ускорение процесса окисления магнетита при термоупрочнении за счет увеличения реакционной поверхности благодаря модификации поровой структуры [98].

- повышение однородности структуры окатыша, что противодействует негативному явлению формирования зональной структуры, включающей гематитовую оболочку и магнетитовое ядро.

- достижение максимальной прочности окатышей при окомковании, что подразумевает наиболее плотную упаковку, при которой количество контактов между зернами магнетита максимально.

- улучшение пластичности сырого окатыша, что напрямую влияет на его конечную прочность, уменьшая количество трещин и дефектов макроструктуры, которые могут возникнуть на этапах окомкования и транспортировки на обжиговую машину.

Прочность окатышей на раздавливание является ключевым параметром, и с годами требования к этому показателю только возрастают. Кроме того, важными для потребителей характеристиками являются гранулометрический состав готового продукта (как по контрольному классу, так и по содержанию мелочи). Эти параметры качества, наряду с содержанием общего железа ($Fe_{общ}$), определяют контрактную цену окатышей. Применение бентополимерной композиции с ксантановой камедью позволило повысить прочность окатышей и оптимизировать их гранулометрический состав.

Стоит отметить, что на сегодняшний день прочностные свойства окатышей уже не являются единственным критерием, определяющим их ценность как металлургического сырья.

В результате проведенного лабораторного исследования было установлено положительное влияние бентополимерного связующего на структуру и качественные характеристики окатышей. Показано, что использование эффекта совместного действия бентонитовой глины и полимерной добавки, представленной ксантановой камедью, позволяет улучшить каждый из контролируемых показателей при производстве железорудных окатышей. Предложен механизм действия связующего с добавлением ксантановой камеди.

Помимо улучшения прочностных свойств окатышей, применение бентополимерных композиций интересно с точки зрения модификации поровой структуры, что в конечном итоге может привести к интенсификации процесса восстановления окатышей, как для доменного передела, так и для производства горячебрикетированного железа.

Механические и металлургические свойства окатышей зависят от множества факторов: минерального состава исходного сырья, количества и состава флюсов, структуры окатышей, режима термообработки, размера окатышей, неравномерности обжига по слою и характера пористости. Управление этими факторами на фабрике окомкования возможно при внедрении технических решений, направленных на модификацию макроструктуры и предотвращение её дефектов [154].

Повышение пористости окатышей действительно может приводить к увеличению их восстановимости в печи благодаря расширению реакционной поверхности. Однако, как свидетельствуют предыдущие исследования, взаимосвязь между пористостью различного типа, её структурой и металлургическими свойствами окатышей носит сложный, нелинейный характер и заслуживает дальнейшего изучения.

Таблица 25 Реологические показатели исследуемых связующих

Наименование связующего	Индекс набухания, мл/2г	Эффективная вязкость мПа·с	Набухаемость, раз	Полимерная добавка
Бентонит	30,7	40	15,2	Отсутствует
БПК-4Х	30,04	73,5	14,4	Ксантановая камедь
БПК-6Х	34,4	99,0	14,9	Высоковязкая полианионная целлюлоза А
БПК-7Х	31,6	74,0	14,2	Высоковязкая полианионная целлюлоза В

Для опытных проб окатышей определялись металлургические свойства для печей прямого восстановления (ISO 11257, ISO 11258)

Таблица 26. Результаты анализа металлургических характеристик окатышей для прямого восстановления

Применяемое связующее	ISO 11257		ISO 11258		
	Определение показателя восстановления-измельчения при низкой температуре и показателя металлизации		Определение показателя восстановимости, конечной степени восстановления и степени металлизации, %		
Определяемый параметр	RDI_{DR} (<3,15мм)	M	dR/dt(40)	M_R	R(90)
С базовым связующим	1,03	92,55	1,25	83,1	88,2

БПК-4Х	0,84	92,86	1,15	80,8	86,6
БПК-6Х	1,76	91,43	1,39	88,7	92,1
БПК-7Х	0,71	93,2	1,24	84,4	89,1

Как видно из (табл. 26), с применением БПК-7 удалось получить повышение всех фиксируемых по ISO 11257 и ISO 11258 параметров. Интересно сравнить два крайних состава, потому что полимерная добавка в БПК-6 и в БПК-7 представлена высоковязкой полианионной целлюлозой разных производителей.

Из негативных последствий применения БПК-6:

- значительно увеличивается показатель восстановления-измельчения при низкой температуре с 1,03 до 1,76

- показатель металлизации также снизился с 92,55 до 91,43%.

При этом, показатель восстановимости, конечной степени восстановления и степени металлизации были значительно увеличены относительно базовых значений. Однако, при восстановлении прочность железорудных окатышей существенно снижается. Резкое снижение прочности окатышей при восстановлении может вызвать их разрушение в печи. Ключевым фактором, определяющим поведение окатышей в процессе восстановления, является их структура, которая влияет на скорость восстановления. Чем выше удельная поверхность и средний размер пор, тем сильнее ускоряется процесс восстановления, что снижает прочность и увеличивает вероятность разрушения окатышей.

Таким образом, установлено, что, применяя БПК в составе шихты на окомкование, удается воздействовать на металлургические свойства окатышей для ПВЖ, но скорость восстановления имеют свои оптимальные ограничения. С одной стороны, повышение скорости восстановления позволяет увеличить производительность печи ПВЖ, но, с другой стороны, избыточная скорость восстановления приводит к разрушению окатышей и проблемам в работе печи.

Механические и металлургические свойства окатышей формируются под влиянием множества факторов: минеральный состав исходного сырья,

количество и состав флюсов, структура окатышей, режим термообработки, размер окатышей, неравномерность обжига по слою и характер пористости. Контроль над этими факторами на фабрике окомкования возможен при внедрении технических решений, ориентированных на изменение макроструктуры и предотвращение её дефектов.

Проведенные лабораторные и полупромышленные исследования подтвердили возможность управления структурой и качественными характеристиками окатышей с помощью бентополимерного связующего.

4.2 Исследование влияния БПК-1А на комплекс металлургических свойств окатышей Стойленского ГОКа для доменной печи.

4.2.1 Исследование влияния БПК-1А на металлургические свойства окатышей, подверженных термоупрочнению в пробниках на действующей обжиговой машине.

Цель данного этапа – установить эффект от применения бентополимерной композиции БПК-1А (качественная бентонитовая глина Даш-Салахлинского месторождения с добавлением полиакриламида - эффективного стабилизатора фильтрации глинистых буровых растворов) в качестве связующего на изменение макроструктуры железорудных окатышей и их металлургические свойства.

Требования к металлургическим свойствам железорудных окатышей включают высокую восстановимость, высокую температуру начала размягчения и небольшой температурный интервал размягчения-плавления. Из физических свойств важны высокая прочность окатышей на сжатие, низкая дробимость и истираемость в холодном состоянии, минимальная потеря этих характеристик в процессе восстановления, высокая пористость и стабильность гранулометрического состава.

Определение оптимальных значений показателей металлургических свойств окатышей, соответствующих требованиям доменной плавки, позволяет целенаправленно корректировать технологию их производства для улучшения

конкретных характеристик. Важно учесть, что некоторые из этих показателей противоположны друг другу (например, восстановимость и горячая прочность), а явления разупрочнения, разбухания и разрушения связаны с образованием трещин, увеличивающих площадь реакционной поверхности и, соответственно, ускоряющих восстановимость. Поэтому, в зависимости от конкретных условий получения металла, технологи выбирают баланс между восстановимостью и прочностью.

Для исчерпывающей металлургической оценки обожженных окатышей недостаточно ограничиться одним или двумя показателями их свойств. Они должны удовлетворять всему приведенному комплексу металлургических свойств.

Материалы для исследований – состав шихты для производства окатышей идентичны используемым в работе [142], за исключением применяемого связующего. В данной работе в качестве связующего использовалась бентополимерная композиция БПК-1А (табл. 26), основным компонентом которой является высококачественный природно-натровый бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Респ. Азербайджан), полимерная часть представлена полиакриламидом. Органические связующие, как правило, представляют собой высокомолекулярные полимерные соединения, содержащие гидроксильные, карбоксильные, амино- и карбонильные реакционные группы. Примерами служат крахмал, карбоксиметилцеллюлоза натрия, полиакриламид и гуаровая камедь – все они обладают кислородсодержащими функциональными группами, способными к хелатированию, координации и другим адсорбционным взаимодействиям с поверхностью железорудных концентратов, что значительно улучшает процесс окомкования [142] [155]. Методики проведения лабораторного окомкования, а также определения физических характеристик сырых, сухих и обожженных окатышей соответствуют используемым в работе [126]. Обжиг лабораторных окатышей проводился в действующей обжиговой машине в пробнике, помещенном на слой окатышей, поступающих в обжиговую машину.

Таблица 27. Качественная характеристика используемых связующих

Материал	Индекс набухания, мл/2г	Набухаемость, раз	Эффективная вязкость, мПа*с
Бентоглина Даш-Салахлинское	28,5	15,6	100
БПК-1А (Бентоглина Даш-Салахлинское + 0,5% полиакриламид)	32,3	17,2	151

Комплекс металлургических свойств: температура начала размягчения и температурный интервал размягчения (ТИРП), восстановимость, горячая прочность были оценены по стандартам ГОСТ 26517-85, ГОСТ 17212-84 и ISO 13930-2015 соответственно.

В зависимости от интенсивности размягчение может происходить быстро или растягиваться на большой участок высоты печи и охватывать широкий температурный диапазон. Чем шире интервал размягчения, тем большую часть печи по высоте занимает вязкая масса, непроницаемая для газов, заполняя промежутки между кусками кокса, что затрудняет движение газов вверх и их распределение по сечению печи. Поэтому интервал размягчения желательно делать как можно уже [156]. Уменьшение высоты вязкопластичного интервала в нижней части печи является одной из основных задач, стоящих перед технологическим персоналом доменного цеха и производителями железорудного сырья.

Методика исследований включает нагрев образца исследуемого материала в инертной среде (азоте) для определения температуры начала размягчения по моменту проникновения твердого стержня в образец под внешним давлением, а также для измерения температурного интервала размягчения в соответствии с установленным стандартом.

Восстановимость окатышей – ключевая характеристика их качества, которую необходимо учитывать при оценке потребительских свойств подготовленного железорудного сырья. Под восстановимостью понимают способность железорудного материала передавать кислород от оксидов железа газу-восстановителю с разной скоростью. Эта характеристика становится все более важной по мере совершенствования доменного процесса и уменьшения расхода кокса.

«Горячей прочностью» характеризуется способность материала выдерживать нагрузки без разрушения при повышенных температурах. В условиях работы доменной печи, материал подвергается значительным механическим нагрузкам, связанным с давлением столба шихтовых материалов и газодинамическими эффектами. Высокая горячая прочность необходима, чтобы предотвращать явления разрушения и истирания, в результате которых образуются мелкие фракции и пыль, что снижает газопроницаемость слоя, замедляет процессы восстановления железа и в целом снижает эффективность работы печи.

Представлены результаты исследований четырех проб обожженных окатышей по всему комплексу требуемых характеристик, одна из которых исходная (с идентичным текущему производству связующим и его расходом 8кг/т), остальные три – произведенные со связующим БПК-1А с тремя уровнями расхода 8,7,6 кг/т (Табл. 28).

Таблица 28. Физические характеристики полученных окатышей

Применяемое связующее	Гран. состав -12+10 мм	N ₅₀₀	P _{сыр}	P _{сух}	Пористость	P _{об}	W
Бентонит 8кг/т	69,8	3,1	0,89	3,52	20,46	291	8,33
БПК-1А 6 кг/т	68,1	2,5	0,69	2,26	21,31	282	8,62

БПК-1А 7 кг/т	75,6	2,4	0,71	1,82	22,07	279	8,72
БПК-1А 8кг/т	36,2	2,2	0,67	2,01	22,72	212	8,47

Наиболее узкий гранулометрический состав (выход класса -12+10 мм составил 75,6% против базовых 69,8%) окатышей получен с применением связующего БПК-1А в дозировке 7кг/т. При увеличении дозировки до 8 кг/т отмечается критическое снижение выхода окатышей контрольного класса крупности до 36,2%.

Прочность сырых окатышей с применением БПК с расходом 6 кг/т снизилась значительно, с 0,89 кг/ок до 0,69 кг/ок (на 22,5% относительно базы) при повышении влажности. С увеличением дозировки связующего до 7 и 8 кг/т прочность сырых окатышей составила 0,71 и 0,67 кг/ок соответственно.

Использование БПК-1А с расходом 7 кг/т привело к наиболее заметному снижению прочности сухих окатышей – с 3,52 до 1,82 кг/ок. Уменьшение прочности сухих окатышей является ожидаемым результатом при снижении прочностных характеристик сырых окатышей на сжатие и удар.

Полученные результаты определения горячей прочности по ISO 13930-2015 отображены в (табл.29). Показатель прочности LTD +6,3 растет при использовании трех дозровок БПК-1А, причем наибольшее значение в 97,16% достигнуто при дозировке 7 кг/т.

Таблица 29. Результаты исследования индекса низкотемпературного разрушения LTD

Показатель	Бентонит 8кг/т	БПК-1А 6кг/т	БПК-1А 7кг/т	БПК-1А 8кг/т
LTD +6,3	95,16	96,26	97,16	96,14
LTD +3,15	2,57	2,48	1,87	2,56
LTD -0,5	1,81	2,07	1,72	1,91

Истираемость окатышей (выход фракции -0,5 мм) для всех опытных дозировок практически не изменилась по сравнению с базовым значением 1,81%. Минимум в 1,72 % также достигнут при дозировке 7 кг/т.

В настоящей работе для определения степени восстановления окатышей использовался ГОСТ 17212-84, результаты отображены в (табл.30).

Таблица 30. Результаты исследований восстановимости опытных окатышей

Показатель	Бентонит 8 кг/т	БПК-1А 6кг/т	БПК-1А 7кг/т	БПК-1А 8кг/т
Класс крупности, мм	-12+10	-12+10	-12+10	-12+10
Масса пробы перед восстановлением, г	500	500	500	500
Масса пробы после восстановления, г	381,7	375,04	375,52	379,4
Восстановимость, %	83,67	88,14	87,97	85,42

Восстановимость проб окатышей, полученных с применением бентополимерных композиций, возрастает по сравнению с базовым вариантом, увеличиваясь по мере снижения расхода связующего. Эти результаты хорошо согласуются с полученными ранее данными по физико-химическим свойствам (пористость, пластичность, прочность) исходных и обожженных окатышей. Результаты исследований высокотемпературных интервалов опытных окатышей представлены в (табл. 31)

Таблица 31. Результаты исследований температурного интервала размягчения опытных окатышей

Показатель	Бентонит 8 кг/т	БПК-1А 6кг/т	БПК-1А 7кг/т	БПК-1А 8кг/т
Т начала размягчения	1158	1160	1159	1158
Т конца размягчения	1400	1388	1336	1374
Интервал размягчения, град. С	242	228	177	216

Полученные результаты свидетельствуют об относительно небольшом снижении температур начала и конца размягчения для окатышей с применением БПК по сравнению с окатышами базового варианта. Температурный интервал стремится к минимуму 177 град. при дозировке БПК-1А, составляющей 7 кг/т.

4.2.2 Исследование влияния БПК-1А на структуру окатышей

На основании полученных результатов по определению влияния применения БПК-1А на комплекс металлургических свойств, с целью количественного определения изменений в структуре в качестве объектов выбраны 2 пробы окатышей следующего состава:

№1 К-т СГОК + 0,9% пыль с электрофилтра + 0,6% Даш-Салахлинского бентонита

№2 К-т СГОК + 0,9% пыль с электрофилтра + 0,5% БПК-1А.

Условия подготовки и термоупрочнения лабораторных окатышей были идентичными.

Таблица 32. Результаты изучения строения образцов с помощью КТ+РЭМ

Образец	Микроморфологические параметры	Категории пор					Эквивалентный диаметр		Пористость STIMAN
		D1	D2	D3	D4	D5	Dmin	Dmax	
		<0,1 мкм	0,1- 1,0 мкм	1.0- 10 мкм	10- 100 мкм	>100 мкм	мкм	мкм	$\rho_{\text{изобр}} \%$
№1 (С Бентонитом)	N,%	-	3,3	53,7	32,9	10,1	0,13	324,97	20,2
	Kf	-	0,41	0,41	0,44	0,6			
№2 (С БПК)	N,%	-	5,9	53,1	27,4	13,6	0,13	345,53	24,0
	Kf	-	0,43	0,43	0,45	0,51			

где Kf – коэффициент формы пор. Рассчитывается как соотношение малой и большой полуосей эллипса, вписанного в пору (Для изометричных пор $Kf = 0,66 \div 1,0$. Для анизометричных – $Kf = 0,1 \div 0,66$, для щелевидных пор $Kf < 0,1$).

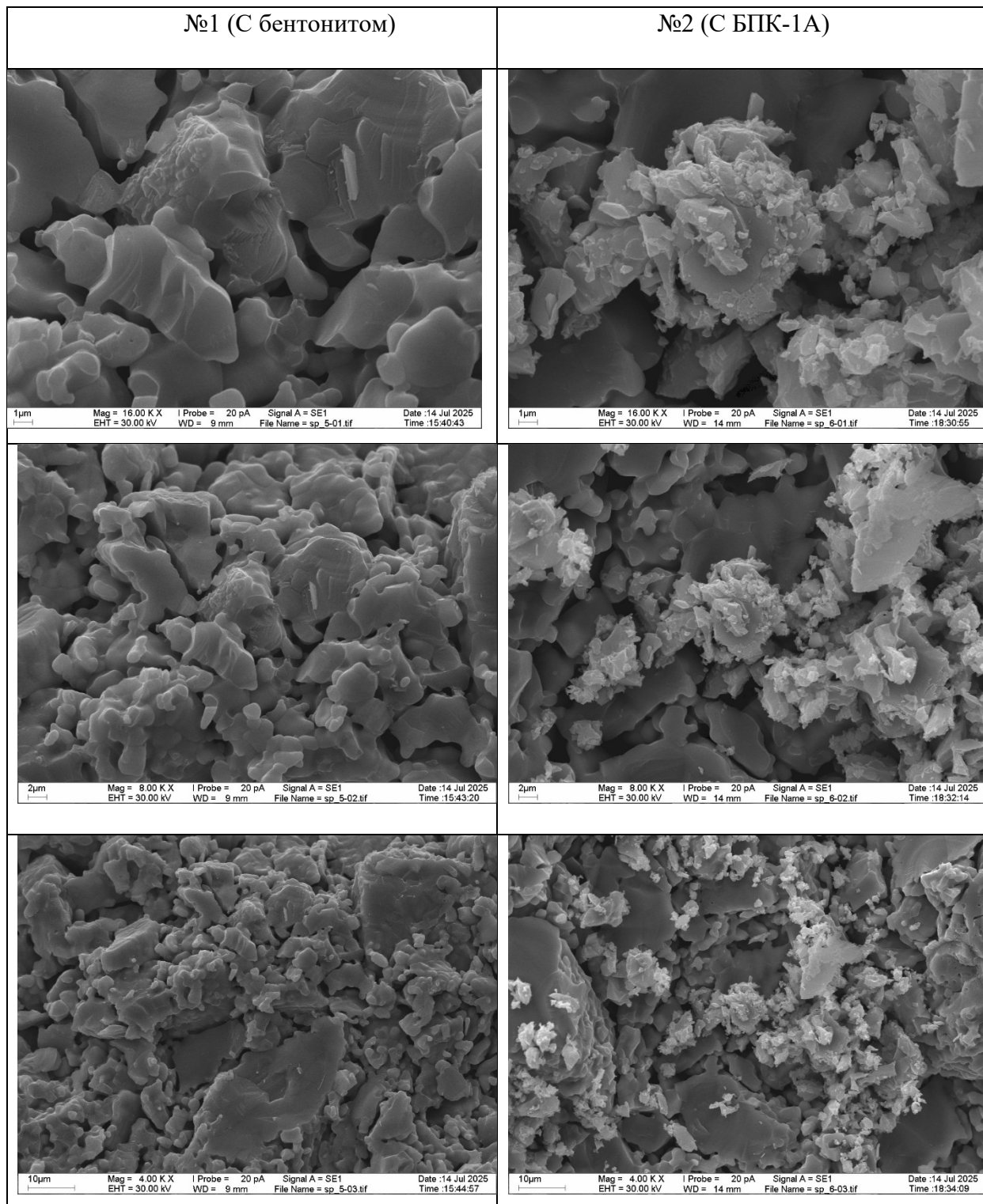


Рисунок 24. Фотографии СЭМ в масштабе 1...10 мкм

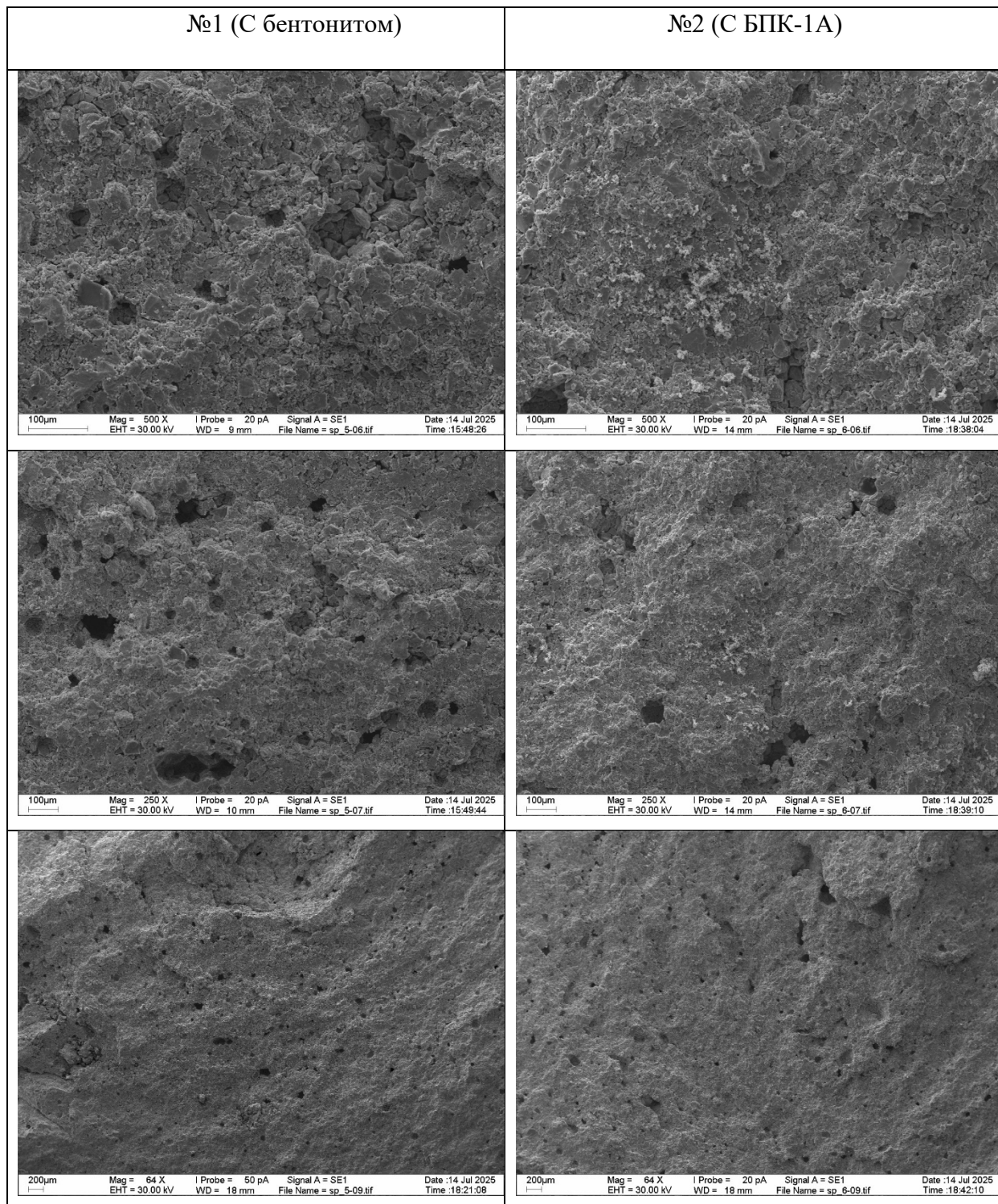


Рисунок 25. Фотографии СЭМ в масштабе 10...200 мкм

Анализ изображений СЭМ показывает (рис.24), что в масштабе 1...10 мкм наблюдается различие проб: в пробе №2 присутствует большое количество мелких зерен, размером менее 1 мкм, которые агрегированы друг с другом. Причины такого различия могут быть связаны с отличием режима термической обработки, т.к. в пробе №1 подобные частицы (микронного или субмикронного размера) ассимилированы структурой окатыша. Вероятно, это связано с условиями сушки. Известно, что нагрев окатыша и его упрочнение при обжиге происходит после завершения удаления влаги. Соответственно, изменение кинетики сушки (например, за счет свойств связующих) может привести к более позднему достижению окатышем заданной температуры обжига, что при фиксированном времени термообработки приводит к уменьшению как времени на спекание, так и степени его завершенности. Из полученных данных следует, что проба №2 имеет указанные особенности термообработки.

Изображения на (рис.25) (масштаб 100...200 мкм) не позволяют выделить различия в структуре, из чего следует вывод, что в макромасштабе структура окатышей различается несущественно.

Оценивая объем пор, их размер и форму (табл.32), необходимо отметить:

- В пробе №1 поры более 10 мкм имеют смещение в сторону размера 10...100 мкм, а в пробе №2 – в сторону крупнее 100 мкм. Вероятно, более крупные поры являются реликтовыми и их большее количество связано с тем, что спекание происходило с замедлением сушки.
- В пробе №1 объем пор меньше, что также указывает на более полное завершение процесса спекания.
- Коэффициент формы пор различается только для категории более 100 мкм: для пробы №1 эта категория пор имеет коэффициент формы 0,6 (для пробы №6 – 0,53). Это значит, что поры в пробе №1 более близки по форме к шару, что также указывает на менее полную

реализацию термодинамического стремления концентрата минимизировать поверхность.

Полученные данные свидетельствуют, что использование БПК-1А приводит к более медленному удалению влаги при сушке окатышей, что позволяет сформировать структуру с меньшей степенью оплавленности (рис.24) и более развитой пористостью (как по объему, так и по величине удельной поверхности). Меньшая степень оплавленности, вероятно, положительно сказывается на температурном интервале размягчения-плавления, а именно – на значении температуры завершения плавления, которое завершается раньше. Поскольку химический состав проб различается незначительно, а именно химический состав является для указанного параметра превалирующим [157], то такое явление возможно объяснить изменением дефектности кристаллов гематита (количеством вакансий и междоузельных атомов, числом и протяженностью дислокаций и т.д.).

Таким образом, использование БПК-1А сопровождается некоторым снижением прочности окатышей, но при этом позволяет существенно модифицировать их структуру и обеспечить их повышенные металлургические свойства. Величина снижения прочности сырых и обожженных окатышей при этом находится в пределах технологических норм и регламентов.

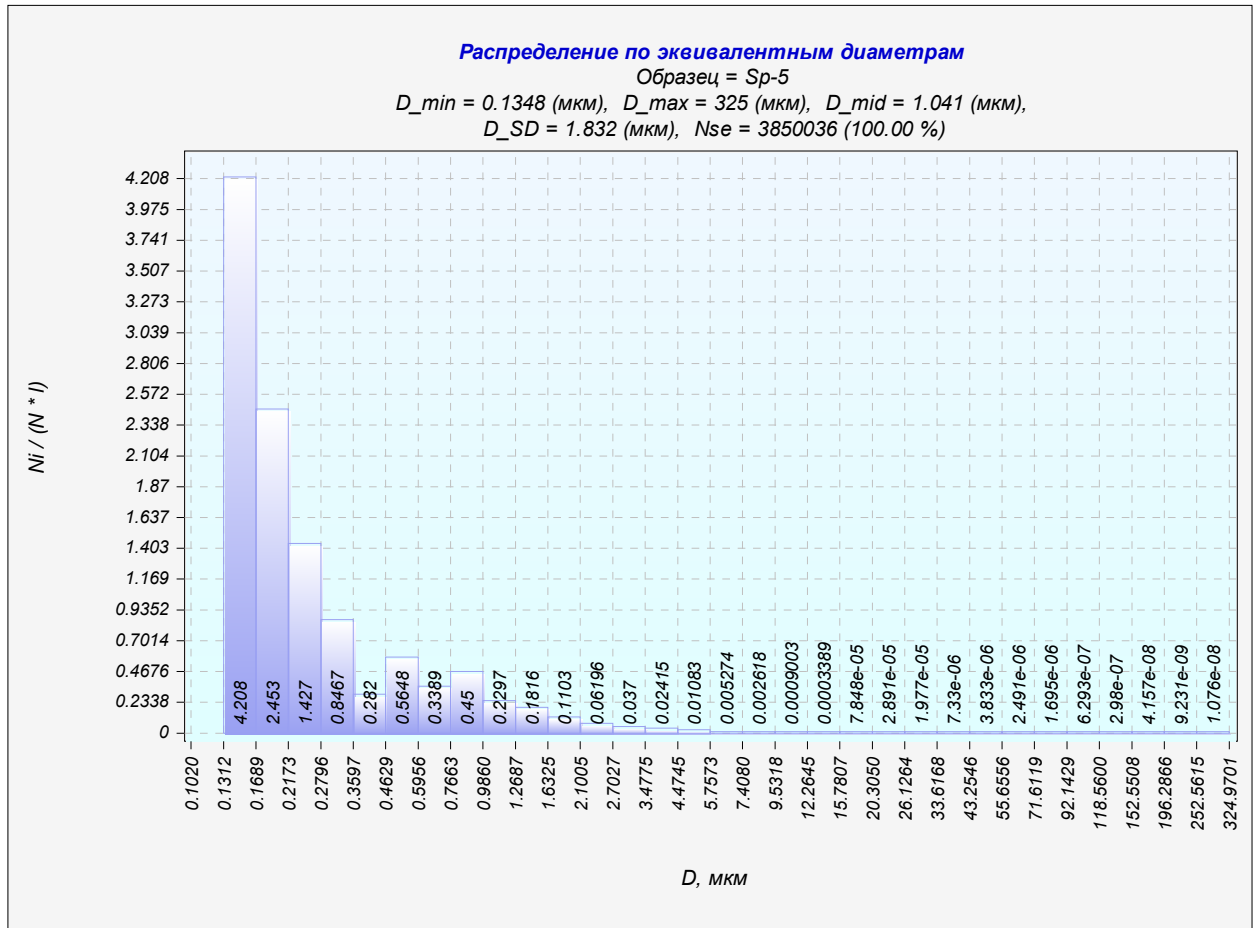


Рисунок 26. Распределение пор по размерам, образец с бентонитом

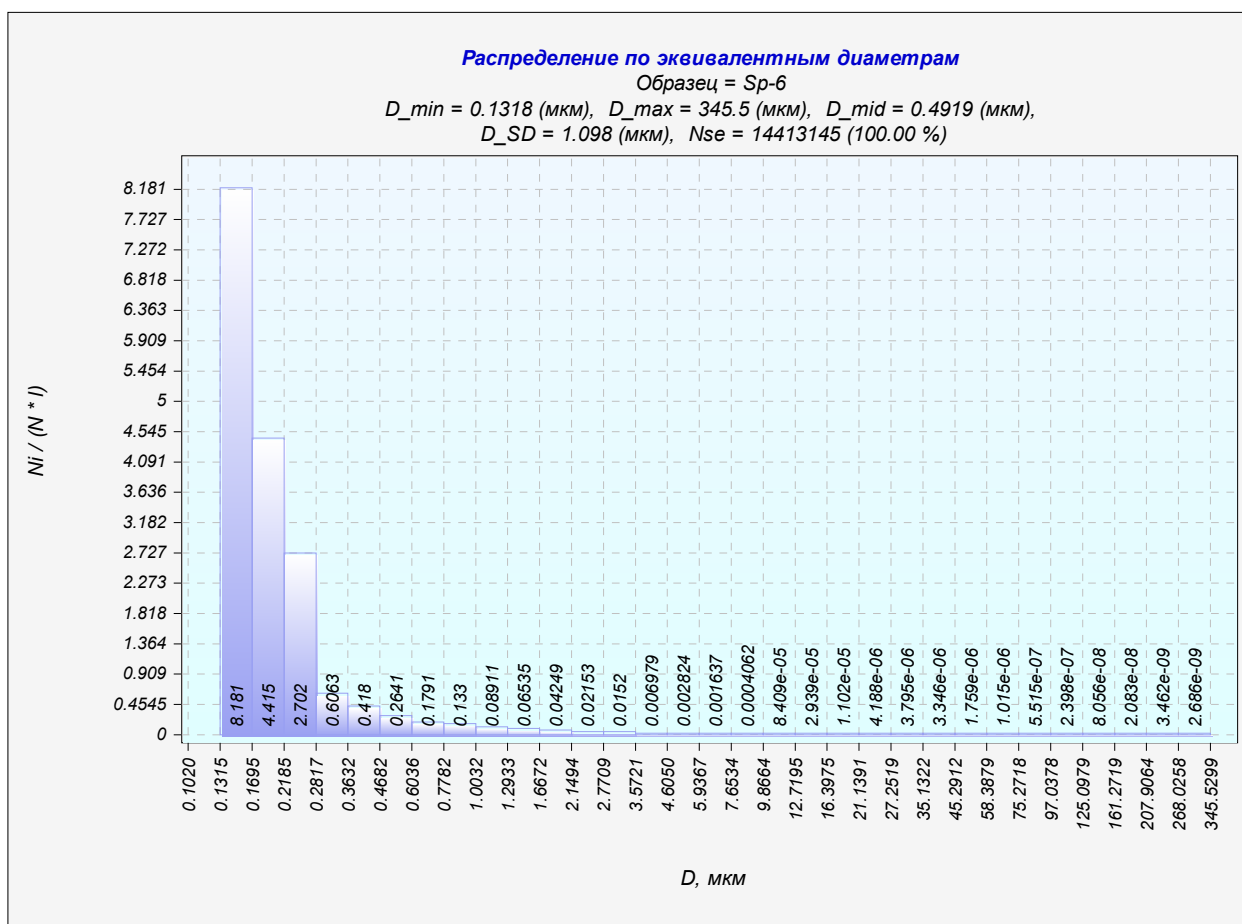


Рисунок 27. Распределение пор по размерам, образец с БПК-1А

Из распределения пор по эквивалентным диаметрам отчетливо наблюдается смещение распределения эквивалентных диаметров пор в сторону увеличения мелких пор при использовании БПК-1А в качестве связующего (Рис.27) по сравнению с базовым связующим бентонитом (Рис.26), что доказывает модификацию пористой структуры при применении БПК.

4.3 Промышленное применение БПК

4.3.1 Термостойкость БПК

Вода, поглощаемая бентонитом, удерживается им с различной силой. Наиболее легко удаляется капиллярная влага – свободная и адсорбированная. Для этого достаточно нагреть материал до 120 град С. Межпакетная (цеолитная) влага удаляется при температуре 200-300 град С. При температуре 550-770 град С выделяется гидроксильная влага, а при температуре более 800 град С происходит распад безводного бентонита и его аморфизация. Потеря капиллярной и цеолитовой воды является обратимым процессом, и при повторном увлажнении свойства бентонита восстанавливаются. Потеря гидроксильной (конституционной) влаги ведет к потере бентонитом его способности к набуханию. Поэтому сушку бентонитов рекомендуется осуществлять при температуре бентонита ниже 120-150 град С, так как нагревание выше этого предела приводит к ухудшению их связующих свойств, но для различных бентонитов «предел нагревания без изменения свойств» различный, и характеризует их термостойкость.

Таблица 33. Качественные показатели бентополимерных композиций после термической обработки

Наименование связующего	105 °С				300 °С				600 °С				800 °С			
	Масс. доля влаги,	Индекс набухания	Эффект. вязкость, МПа·с	Набух-в, раз	Масс. доля влаги,	Индекс набухания	Эффект. вязкость, МПа·с	Набух-в, раз	Масс. доля влаги,	Индекс набухания	Эффект. вязкость, МПа·с	Набух-в, раз	Масс. доля влаги,	Индекс набухания	Эффект. вязкость, МПа·с	Набух-в, раз
База	22,71	30,4	39,5	15,2	15,72	28,5	29,0	14,3	10,54	24,8	18,6	7,0	6,22	18,5	10,0	5,5
БПК-1	22,69	33,81	134,0	15,8	15,49	26,1	100,0	14,1	10,49	25,7	45,7	8,2	5,84	22,4	11,1	5,2
БПК-2	23,01	31,94	82,0	15,3	15,46	26,5	61,0	14,0	11,02	27,8	48,0	8	7,92	22,1	10,8	5,1
БПК-3	22,44	33,06	74,5	16,1	14,24	25,8	62,5	15,2	9,85	22,3	49,0	9,1	7,65	12,3	10,6	4,9
БПК-4	24,51	29,04	73,5	14,4	18,52	24,3	38,5	13,8	11,68	21,5	33,5	6,5	5,10	13,7	9,5	6,4
БПК-5	24,51	31,75	128,0	12,6	14,37	29,2	83,5	12,4	9,94	21,6	31,5	11,0	4,78	14,2	13,5	8,0
БПК-6	24,39	34,40	99,0	14,9	14,63	28,4	53,5	13,0	8,63	22,4	28,5	6,4	5,67	14,5	11,5	6,4
БПК-7	24,39	31,60	74,0	14,2	14,66	26,2	42,5	13,8	9,38	23,8	26,0	10,0	5,54	16,6	12,5	7,2
БПК-8	22,87	28,86	101,00	14,8	14,33	27,4	94,5	10,0	9,68	26,54	43,5	8,0	5,63	11,8	7,0	5,0
БПК-9	22,95	28,82	110,00	14,4	15,61	28,3	85,0	7,0	9,92	27,12	42,1	5,0	6,33	11,8	7,0	4,4

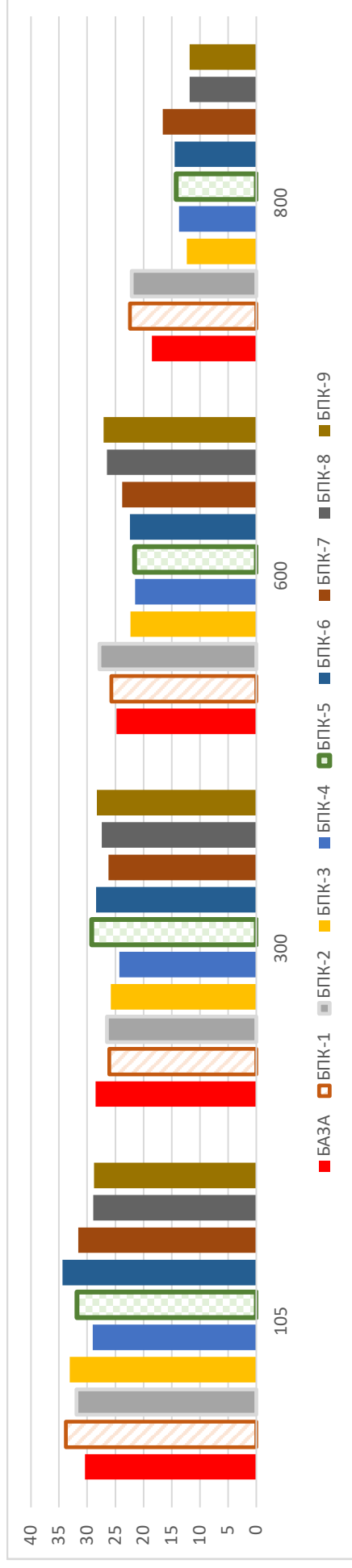


Рисунок 28. Влияние температуры сушки на индекс набухания

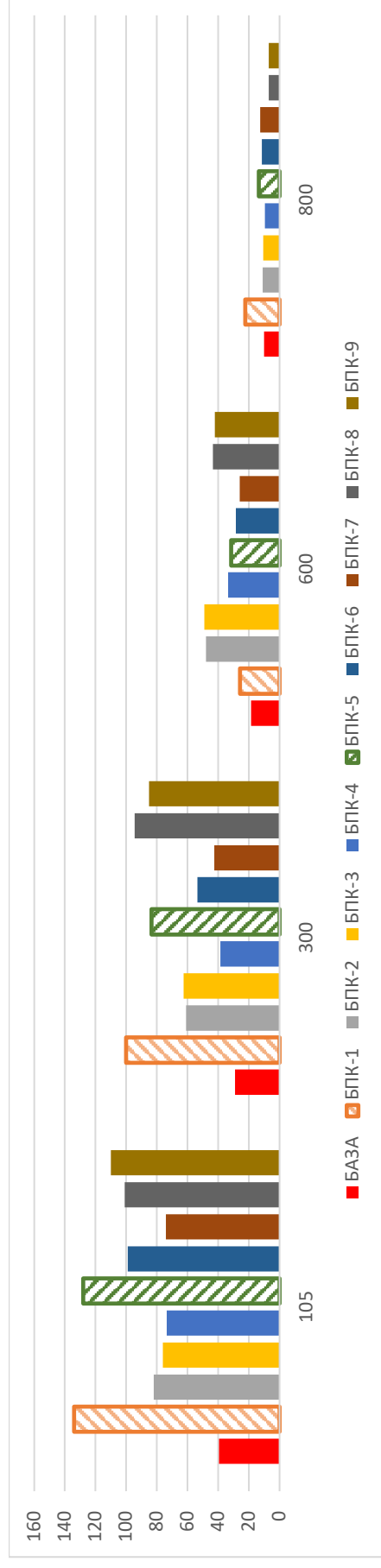


Рисунок 29. Влияние температуры сушки на эффективную вязкость

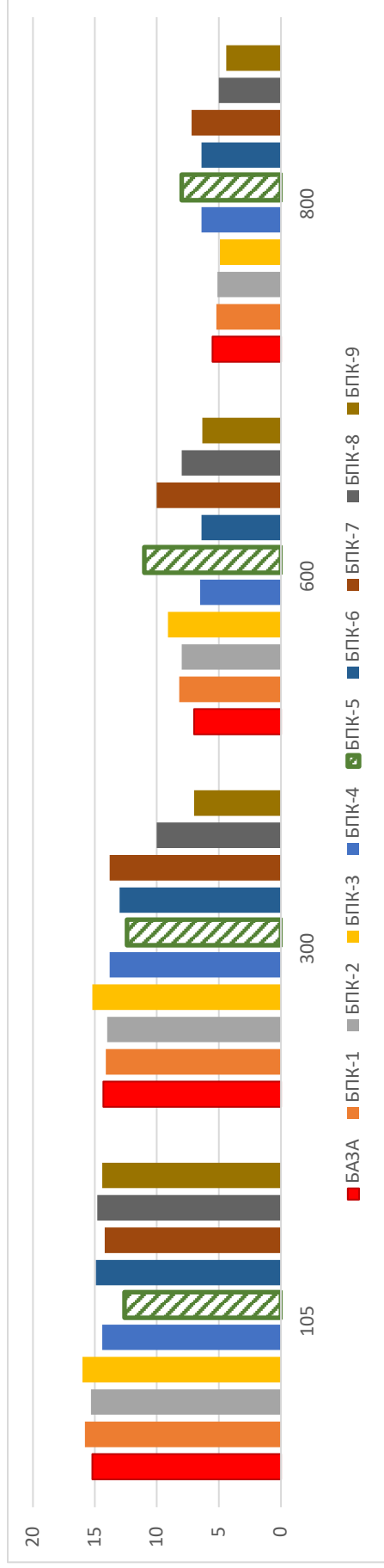


Рисунок 30. Влияние температуры на набухаемость

4.3.2 Рекомендации по применению БПК в текущей технологии

На современном этапе универсальным связующим для окомкования железорудных концентратов продолжают оставаться щелочной бентонит, модифицированные щелочноземельные бентониты и композитные связующие на их основе [158].

В связи с высокой исходной влажностью бентонита (28-35%) приготовление порошка производится стадийно. В отечественной практике бентонитовая глина измельчается непосредственно на фабриках окомкования или в находящихся вблизи от фабрики специализированных цехах подготовки бентонита, на которых бентонит дробят, сушат и измельчают. Как правило, дробление производится в молотковых дробилках, сушка осуществляется в сушильных барабанах, измельчение – в шаровых мельницах.

Бентонитовый порошок представляет собой продукт сушки и тонкого помола бентонитовой глины, сохранившей все свои коллоидные свойства. Расход бентонитовой глины обычно составляет 6-10 кг/т окатышей или 0,5-0,8% от количества концентрата в сухом виде. Приемлемая крупность измельченного бентонита >80% фракции частиц <0,074 мм.

Необходимо подчеркнуть, что для обеспечения высокого качества бентонитового порошка важно поддерживать его влажность после помола на уровне не ниже 6-7%, так как при более низких показателях влажности ухудшается набухаемость и эффективная вязкость порошка. Результаты исследований показали, что это в полной мере справедливо и для бентополимерной композиции.

В условиях современного производства железорудных окатышей оценка качества связующих материалов, учитывающая растущие требования металлургического производства, становится все более актуальной.

Опыт окомкования шихт для производства железорудных окатышей показал, что время контакта бентонита с концентратом на горно-обогатительных комбинатах (ГОКах) составляет от 30 до 60 минут, а на Михайловском ГОКе им. А.В. Варичева и «Карельском окатыше» оно еще короче – около 5-10 минут.

Насколько полноценно проявляются свойства бентонита за этот временной промежуток, зависит от его удельного расхода на производство окатышей. Поэтому выбор метода тестирования с учетом времени взаимодействия связующего с концентратом играет ключевую роль при выборе подходящего бентонитового сырья для производства окатышей.

Очевидно, что тестирование по набухаемости лишь обобщенно описывает свойства бентонитовых глин и не дает исчерпывающей информации о пригодности бентонита для конкретного технологического процесса с различной длительностью взаимодействия с концентратом. Многие специалисты считают, что индекс набухания (мл/2г) является наиболее информативным показателем для управления технологией окомкования шихт. Иногда используется величина индекса набухания в мл/г, близкая по значению к набухаемости. Оценка индекса набухания позволяет быстрее оценить свойства бентонита как при входном контроле, так и в процессе подготовки.

Таким образом, БПК следует считать в высшей степени технологически применимым связующим. С технологической точки зрения материал практически неотличим от глины в текущем производстве. Единственное отличие связано с термостойкостью полимерной части БПК и заключается в том, что в случае применения БПК вероятно потребуется более щадящий режим при термообработке.

Добавка полимера в сухом виде практически не изменяет распределение частиц по размерам в пробе глины (Рис. 31). Это косвенно подтверждает идентичность БПК и исходной глины с точки зрения технологичности при измельчении и сушке.

Объективные данные производственного опыта говорят о том, что использование щадящего режима сушки бентонита при производстве бентопорошка (связующего) всегда приводит к улучшению технологических показателей окомкования и обжига. И с другой стороны, несоответствующий контроль за температурой сушки приводит к явлению «пережигания» глины и падению качественных показателей сырых, сухих и обожженных окатышей.

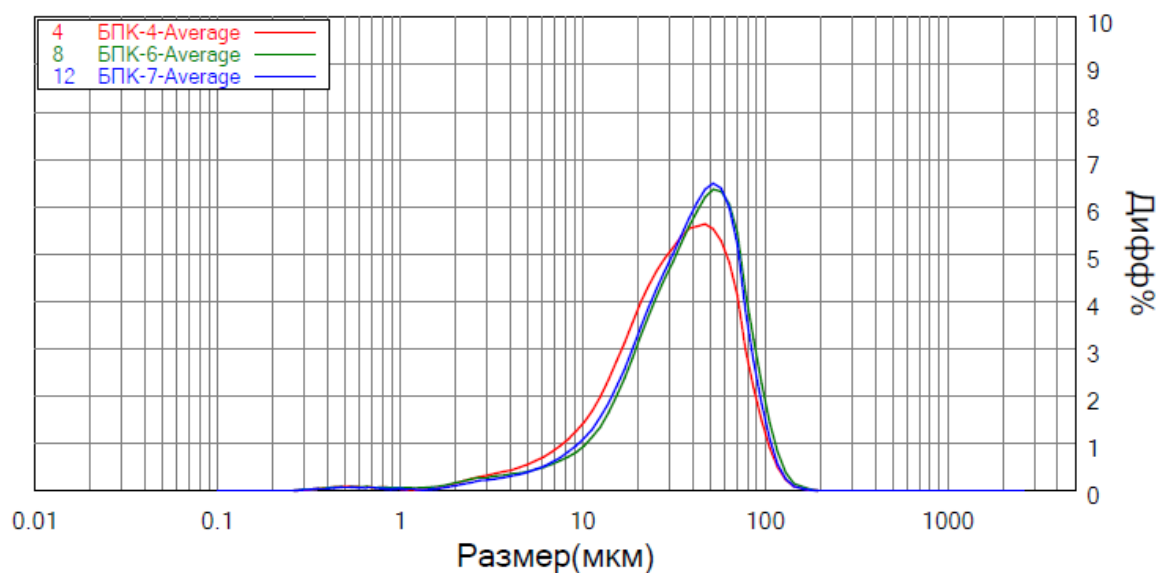
В цехах бентоподготовки при сушке и помоле бентонитовая глина претерпевает значительные температурные нагрузки. В случае отсутствия технической возможности регулировки режима, рациональным решением следует считать закупку связующего в готовом виде (порошка).

На сегодняшний день лишь один горно-обогатительный комбинат осуществляет закупку связующего в готовом виде – Донской ГОК (Казхром) для окомкования хромитовых окатышей.

Bettersize

Сравнение результатов измерений

Range : 0.10um - 2600um



Sample Name	D03	D06	D10	D16	D25	D50	D75	D84	D90
БПК-4-Average	3.886	6.616	9.765	13.74	18.81	32.99	52.18	62.15	71.30
БПК-6-Average	3.881	7.614	12.02	17.01	22.97	39.41	59.44	69.51	78.86
БПК-7-Average	5.067	8.530	12.22	16.70	22.37	38.13	57.11	66.36	74.86
Rep.	15.97%	12.62%	12.03%	11.41%	10.52%	9.22%	6.59%	5.59%	5.04%

Рисунок 31. Распределение частиц по размерам

4.3.3 Результаты промышленных испытаний опытной партии БПК-1А на Стойленском ГОКе

В октябре 2025 года были проведены опытно-промышленные испытания партии комового бентонита с введенным в его состав полимером по рецептуре БПК-1А, суммарным объемом 483 тонны. Испытывали возможности приготовления, транспортировки и дозирования в шихту готового порошка БПК-1А, при использовании штатного оборудования ФОК СГОК для проверки:

- работоспособности вертикальной валковой мельницы (размольного стола, подвижных валков и сепаратора);
- работоспособности главного рукавного фильтра продукта;
- работоспособности трубопровода пневматической транспортировки;
- работоспособности шнековых дозаторов;
- качественных показателей бентополимерного порошка;
- качественных показателей сырых и обожженных окатышей;
- характеристик работы обжиговой машины.

В период проведения испытаний контролировались следующие параметры:

- производительность вертикальной валковой мельницы (снижение не более, чем на 4 т/ч.);
- токовая нагрузка на приводной электродвигатель вертикальной валковой мельницы (до 100%);
- перепад давления на главном рукавном фильтре продукта (не более 40 мбар);
- давление в трубопроводе транспортировки бентопорошка (не более 0,7 бар);
- гранулометрический состав сырых окатышей (выход контрольного класса не менее 72%);
- производительность обжиговой машины (снижение не более, чем на 5%);
- прочность обожженных окатышей (не менее 210 кг/ок);
- получение экспериментального порошка БПК-1 с содержанием влаги в пределах 6-7% и массовой долей класса -0,045 мм – 89-91%.

В ходе проведения опытно-промышленных испытаний отклонений не выявлено. Температура на входе в сушильный барабан составляла 490-510 °С, на входе в вертикальную валковую мельницу 135-145 °С, производительность вертикальной валковой мельницы составляла в пределах базового значения – 12-13 т/ч, перепад давления на главном рукавном фильтре продукта составлял 16-22 мбар, давление в трубопроводе транспортировки бентопорошка составляло не более 0,7 бар, токовая нагрузка на приводной электродвигатель вертикальной валковой мельницы составляла 385-405 А (77-82%).

Таким образом, в промышленном масштабе подтверждено отсутствие технологических препятствий к применению бентополимерной композиции в качестве связующего при производстве железорудных окатышей.

4.4 Оценка экономической эффективности применения бентополимерной композиции при производстве железорудных окатышей из концентрата Стойленского ГОКа

I. В основе расчета экономического эффекта от внедрения наиболее перспективной бентополимерной композиции БПК-1А (бентонитовая глина Даш-Салахлинского месторождения + 0,5% полиакриламид) лежит общая производительность всех доменных печей Новолипецкого металлургического комбината на момент 2025 года и составляет 13632,39 тысяч тонн чугуна в год при использовании базового связующего для окатышей (бентонита Даш-Салахлинского месторождения).

В расчете принимается, что при замене связующего объем производства агломерата и окатышей неизменен, но изменяется химический состав окатышей, вследствие снижения расхода бентонита на 30% или на 3 кг/т в абсолютных числах (с 9,04 кг/т окатышей для бентонита, до 6 кг/т окатышей для БПК-1А) и замещения его железорудным концентратом.

Таким образом, годовое потребление бентонита при расходе 9,04 кг/т окатышей, составляет 73,93 тысяч тонн в год при его цене 9658 руб/т, затраты на связующее составляет 714 млн.руб/год.

При применении БПК-1А при заданном расходе в 6 кг/т окатышей годовое потребление составит 49,07 тысяч тонн в год при цене 10491 руб/т, таким образом затраты на бентополимерную композицию БПК-1А составят 514 млн.руб/год.

Массу окатыша выразим формулой:

$$m_{\text{окатыша}} = m_{\text{к-та}} + m_{\text{связующего}} + m_{\text{флюсов}} \quad (12)$$

из которой, согласно закону сохранения материального баланса видно, что снижение доли связующего в окатышах приведет к ее замещению концентратом и флюсами, из чего следует:

Увеличение расхода товарного концентрата товарного концентрата при производстве окатышей с применением бентополимерной композиции составит:

$$\Delta V_{\text{к-та}} = 73,93_{(\text{бентонит})} - 49,0_{(\text{БПК-1А})} = 24,86 \text{ тыс. тонн} \quad (13)$$

Что при цене на концентрат 11494 руб/т означает снижение маржинального дохода СГОКа от продажи товарного концентрата при производстве окатышей при применении БПК-1А на $11494 \text{ руб} \cdot 24860 \text{ т} = 287,74$ млн.руб/год.

Итого экономический эффект для Стойленского ГОКа составит:

$$714 - 514 - 285,74 = -86,52 \text{ млн. } \frac{\text{руб}}{\text{год}} \quad (14)$$

За счет увеличения доли $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в окатышах на 0,2% за счет увеличения доли железорудного концентрата в замен бентонита, что при загрузке их в доменную печь обеспечит ориентировочное увеличение объема годового производства чугуна на НЛМК на:

$$24,86 \cdot 0,8 = 19,8 \text{ тыс. тонн}, \quad (15)$$

Где 0,8 – коэффициент, характеризующий зависимость объема поступающего концентрата и выхода чугуна, учитывающий флюсующие добавки, разубоживание и потери.

При цене чугуна передельного 24000 руб/т увеличение объема производства в денежном выражении составит:

$$19,8 * 24000 = 475,200 \text{ млн. } \frac{\text{руб}}{\text{год}} \quad (16)$$

Итого валовый экономический эффект от внедрения нового типа связующей добавки для производства железорудных окатышей в производственном цикле от руды до чугуна составит:

$$47,520 - 86,520 = 388,680 \text{ млн. } \frac{\text{руб}}{\text{год}} \quad (17)$$

Таблица 34 Расчет ожидаемого экономического эффекта от применения БПК-1А по чугуну

Применяемое связующее	Бентонит (Даш- Салахлинское м-ние)	БПК-1А 6 кг/т	Ед.измерени я
Объем производства чугуна ДП в год	13632,39	13652,19	тыс. тонн
Увеличение объема производства чугуна в год		19,8	тыс. тонн
В денежном выражении		475,2	млн. рублей в год
Цена на концентрат нлмк	11,494	11,494	тыс. руб/т
Дельта объема товарного концентрата		-24,86	Тыс. тонн
Снижение маржинального дохода		-285,74	млн. рублей в год
Снижение расхода бентонита		73,93	Тыс. тонн
Цена связующего	9,658	10,491	тыс.руб/т
Дельта расхода бентонита на 1 т окатышей	9,04		

Снижение затрат на бентонит		714,01594	млн.рублей в год
Рост затрат на БПК-1А		-514,79337	млн.рублей в год
Доп. расход БПК-1		-49,07	тыс. тонн
Уд. расход БПК-1 на 1 т. окатышей		6	кг/т
Итого на уровне ГОК:		-86,52	млн.руб/год

Таким образом, ожидаемый экономический эффект от применения БПК-1А в дозировке 6 кг/т составит 388,68 млн. рублей в год

II. Также согласно доступной информации можно рассчитать предположительный эффект от внедрения БПК-1А на расход кокса при производстве чугуна в доменных печах НЛМК.

Так, согласно литературным данным [2], увеличение содержания $Fe_{общ}$ в доменной шихте на 1% приводит к снижению расхода кокса на 1,5% при прочих равных условиях.

При достижении снижения расхода бентонита на 30% с применением БПК-1А, содержание $Fe_{общ}$ в окатышах удастся повысить на 0,2%. Из пропорции получим, что при увеличении содержания $Fe_{общ}$ в окатышах на 0,2%, следует ожидать снижения расхода кокса на 0,3%. Но так как окатыши являются лишь частью доменной шихты, в приблизительной пропорции 1 к 2 с агломератом, а химический состав агломерата остается неизменным, действительное снижение расхода кокса будет находиться в пределах:

$$\frac{0,3\%}{2 + 1} = 0,1\% \quad (18)$$

В данном расчете различием в уровне содержания железа в агломерате и окатышах можно пренебречь.

Таким образом, расчет экономии на коксе в денежном выражении имеет вид:

При производительности 13632 тыс. тонн чугуна в год, и базовом расходе кокса 350 кг/т чугуна, годовое потребление кокса составляет:

$$13632 * 0,350 = 4771 \text{ тыс. тонн} \frac{\text{кокса}}{\text{год}} \quad (19)$$

Далее умножим годовой объем потребления кокса на ранее вычисленный уровень снижения расхода кокса:

$$477100 * 0,1\% = 47710 \text{ тонн} \frac{\text{кокса}}{\text{год}} \quad (20)$$

При цене кокса 25000 руб/т экономия составит:

$$47710 * 25000 = 1,192 \text{ млрд.} \frac{\text{руб}}{\text{год}} \quad (21)$$

III. Помимо цифр, полученных при помощи валового расчета по чугуну и теоретического по коксу, положительный экономический эффект может быть увеличен комплексом технологических факторов работы доменной печи в результате оптимизации химического состава и улучшения металлургических свойств окатышей. Среди них снижение объема шлака, и соответствующее снижение потерь железа со шлаком, увеличение производительности печи в результате стабильной и гармоничной ее работы. Точный экономический расчет возможен лишь при промышленной проплавке крупной партии окатышей, произведенных с БПК-1А, на основе фактических данных работы доменных печей.

Суммарный экономический эффект при работе доменных печей НЛМК, по увеличению выхода чугуна и снижению расхода кокса при внедрении БПК-1А в составе железорудных окатышей Стойленского ГОКа составит:

$$0,388 + 1,192 \approx 1,580 \text{ млрд.} \frac{\text{рублей}}{\text{год}} \quad (22)$$

Выводы по главе 4.

Применение бентополимерных композиций (БПК) в процессе окомкования железорудных концентратов позволило улучшить состав железорудных окатышей, их прочностные и металлургические характеристики

(восстановимость, горячую прочность и температурный интервал размягчения) при одновременном снижении расхода бентонита.

Обоснован механизм улучшения металлургических свойств железорудных окатышей, произведенных с БПК, заключающийся в модификации пористой структуры путем увеличения общей пористости и перераспределения пор по размерам в сторону пор с меньшим эквивалентным диаметром.

Внедрение бентополимерной композиции БПК-1А на предприятии позволит не только снизить затраты на производство, но и значительно повысить эффективность металлургического производства, обеспечивая дополнительную прибыль.

Ожидаемый экономический эффект за счет увеличения выхода чугуна и снижения расхода кокса при внедрении БПК-1А в составе железорудных окатышей Стойленского ГОКа составит 1,58 млрд. руб. в год.

Представленная технология экономически целесообразна и представляет собой перспективное направление для улучшения конкурентоспособности предприятий российской металлургии.

Заключение

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании комплекса выполненных исследований и полученных новых научных результатов предложены технологические решения по применению новых составов бентополимерных композиций в процессе окомкования железорудных концентратов, обеспечивающие повышение массовой доли железа и снижение содержания кремнезема в готовых железорудных окатышах, что приводит к снижению расхода кокса и в целом себестоимости производства чугуна и стали, имеющих существенное значение для железорудной отрасли.

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем.

1. На основе комплекса исследований физико-химических, физических и механических свойств бентонитовых глин, железорудных концентратов и бентополимерных композиций установлен механизм действия ксантан-

модифицированной бентонитовой глины, заключающийся в формировании пластичной структуры сырых окатышей за счет повышения реологических свойств связующего благодаря внутримолекулярным взаимодействиям и электростатическому отталкиванию между слоями полимера и монтмориillonита.

2. Разработан новый состав бентополимерных композиций (БПК) на основе высококачественных бентонитовых глин и синтетических полимеров – полиакриламида, высоковязкой полианионной целлюлозы и ксантановой камеди, обеспечивающий повышение эффективной вязкости связующего более чем на 50%, что приводит к увеличению выхода контрольного класса крупности сырых окатышей -12,5+10,0 мм в процессе окомкования.

3. Новый состав бентополимерной композиции на основе высококачественных бентонитовых глин и синтетических полимеров обеспечивает повышение эффективной вязкости связующего в 2,5 раза, что позволяет увеличить на 7% выход контрольного класса крупности сырых окатышей -12,5+10,0 мм в процессе окомкования. Максимальный эффект достигается с использованием БПК-1А, что приводит к формированию структуры окатышей с меньшей степенью оплавленности, перераспределению эквивалентных диаметров пор с увеличением в 2 раза количества мелких пор (0,1-0,3 мкм) по сравнению с базовым связующим бентонитом и обеспечивает повышенные металлургические свойства готовых окатышей.

4. Методами СЭМ и мКТ определено, что применение БПК-1А в качестве связующего приводит к формированию структуры окатышей с меньшей степенью оплавленности, перераспределению эквивалентных диаметров пор с увеличением в 2 раза количества мелких пор (0,1-0,3 мкм) по сравнению с базовым связующим бентонитом и обеспечивает повышенные металлургические свойства готовых окатышей.

5. На основе проведенного комплекса исследований и выявленного механизма действия бентополимерных композиций разработан способ окомкования железорудных концентратов с применением БПК-1А,

обеспечивающий повышение содержания Fe на 0,2%, снижение содержания SiO₂ на 0,19% при снижении на 30 % расхода бентонита в процесс окомкования с сохранением прочностных свойств обожженных окатышей.

БПК-1А в дозировке 7кг/т окатышей рекомендована к опытно-промышленным испытаниям на Стойленском ГОКе.

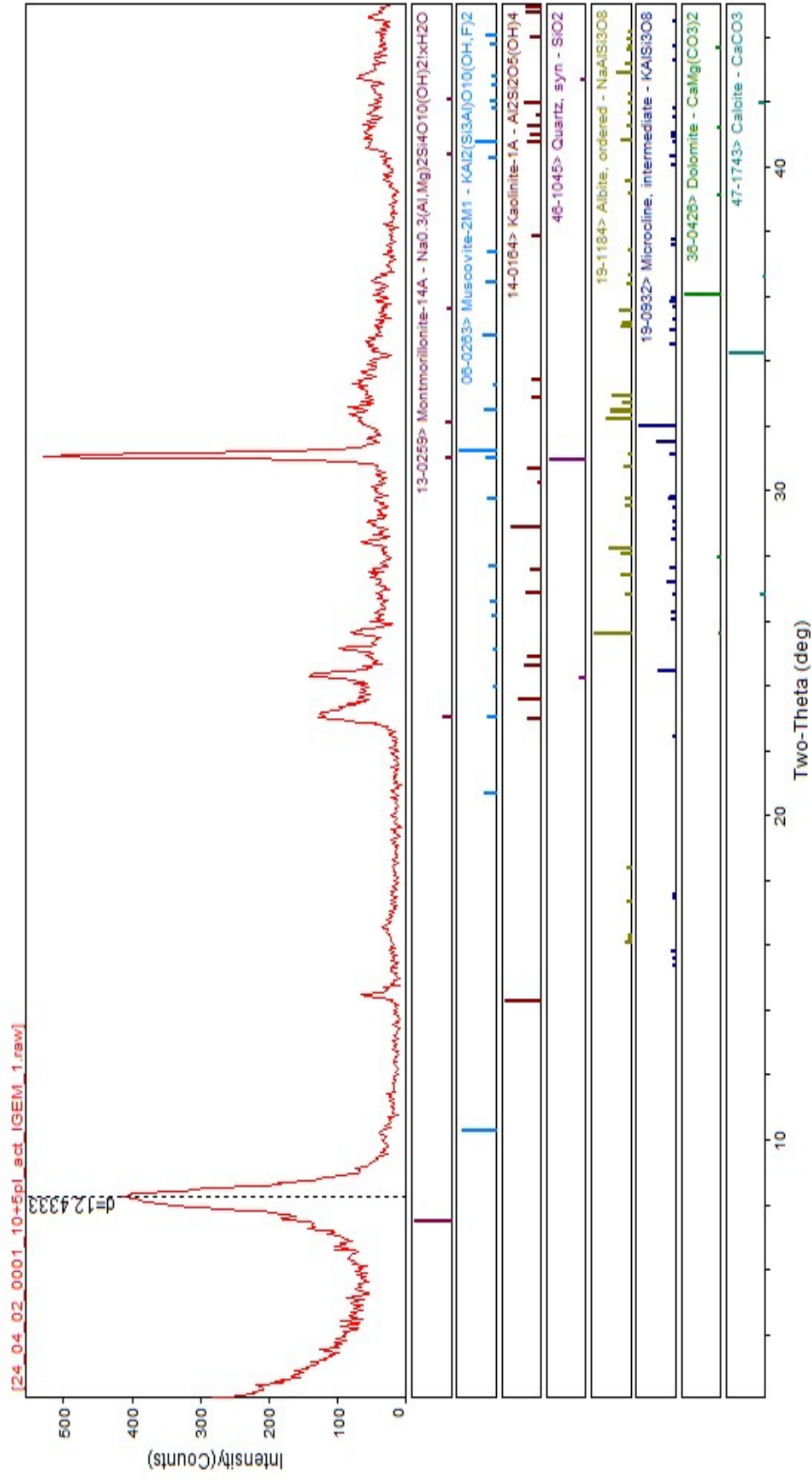
6. Проведенными в октябре 2025 года опытно-промышленными испытаниями по приготовлению связующей добавки бентополимерной композиции БПК-1А в объеме 483 тонны на ФОК АО «СГОК» подтверждена технологическая возможность использования бентополимерной композиции в качестве связующего при производстве железорудных окатышей на Стойленском ГОКе.

На основании положительных результатов опытно-промышленных испытаний запланировано провести второй этап с применением бентополимерной композиции БПК-1А в объеме 3000 тонн для определения влияния данного материала на процессы окомкования и обжига окатышей, металлургические свойства обожженных окатышей, производительность обжиговой машины и доменных печей ПАО «НЛМК».

Ожидаемый экономический эффект от применения БПК-1А в составе железорудных окатышей Стойленского ГОКа за счет снижения расхода бентонита, увеличения выхода чугуна и снижения расхода кокса составит 1,5 млрд. руб. в год.

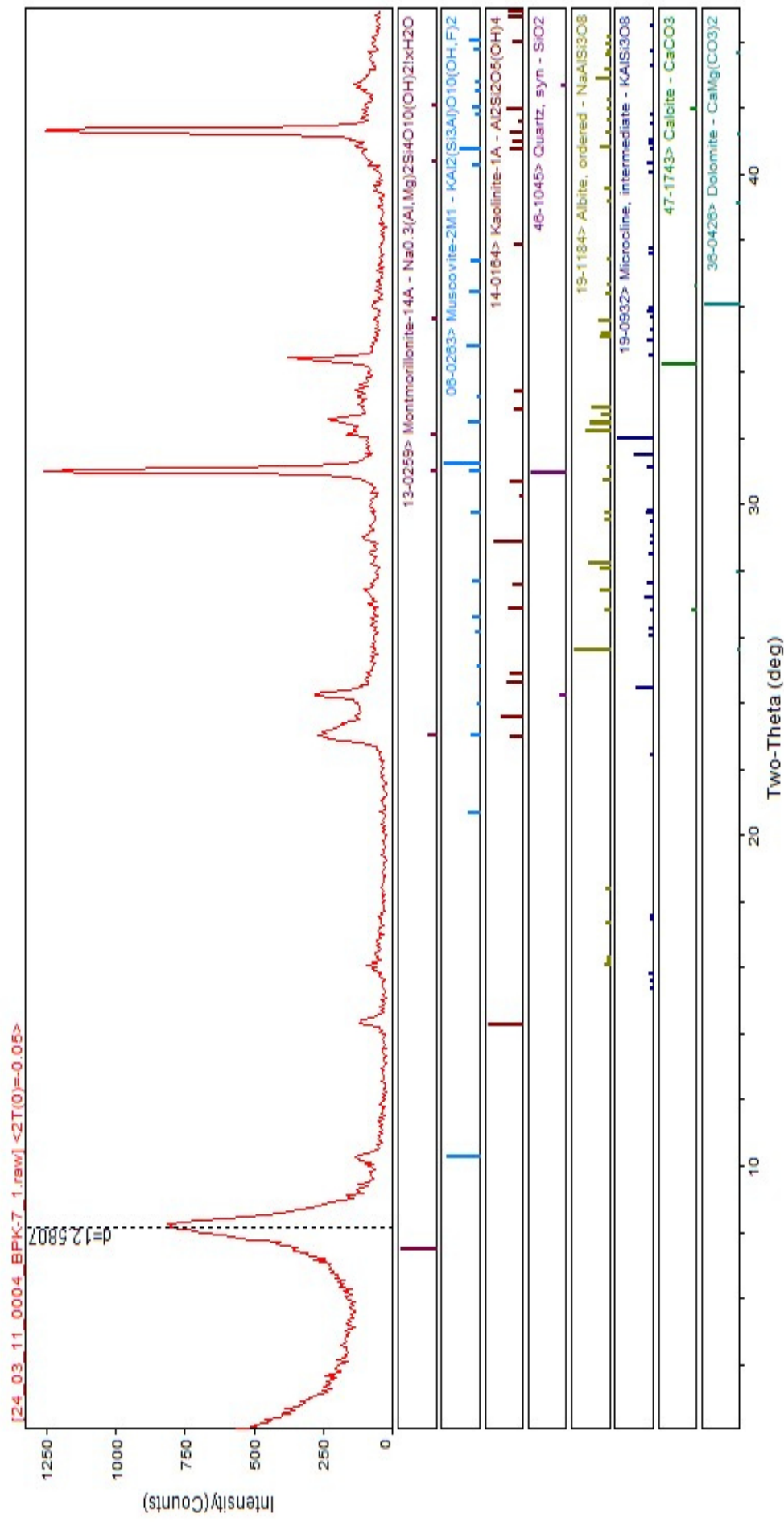
Приложения

Приложение 1. Рентгенограмма образца бентонита 5 пласт активированный (10-ый Хутор).





Приложение 4. Рентгенограмма образца БПК-7 (5 пласт активированный 10-ый Хутор + 0,5% “РАС НВ 95%”).



Приложение 5. Результаты испытаний производства БПК с различными полимерами и глиной пласта №8 месторождения «10-ый Хутор».

Наименование исходной бентоглины	Расход соды на влаж., %	Наименование, расход полимера					Массовая доля влаги, %		Индекс набухания, мл/2г	Эффективная вязкость, мПа·с	Набухаемость, р аз
		HV-Standard (новый)	Floram (новый)	РАС HV 95 %	КМЦ FH800	Ксантовая камедь StabVisc o-DX	ком	порош.			
Бентоглина исходная, неактивированная	-	-	-	-	-	-	17,61	9,39	10,62	3,5	4,95
Бентоглина активированная	4,5	-	-	-	-	-	22,98	8,39	27,72	81,0	12,1
БПК	4,5	0,5	-	-	-	-	22,98	9,37	30,67	100	8,8
БПК	4,5	-	0,5	-	-	-	22,97	8,57	30,90	148,0	11,7
БПК	4,5	-	-	0,5	-	-	22,97	8,87	30,73	122,5	9,2
БПК	4,5	-	-	-	0,5	-	22,97	9,21	30,29	121,5	8,7
БПК	4,5	-	-	-	-	0,5	22,97	9,45	30,37	117,0	13,3
Бентоглина активированная	5,0	-	-	-	-	-	22,98	8,28	30,15	113,5	14,6
БПК	5,0	0,5	-	-	-	-	22,97	8,99	28,57	96,0	10,5
БПК	5,0	-	0,5	-	-	-	22,97	9,47	31,21	150,5	11,9
БПК	5,0	-	-	0,5	-	-	22,97	9,48	31,21	118,5	10,9
БПК	5,0	-	-	-	0,5	-	22,97	9,69	27,68	111,0	10,6
БПК	5,0	-	-	-	-	0,5	22,97	9,34	33,51	119,0	16,8

Приложение 6. Результаты испытаний производства БПК с различными полимерами и глиной пласта №5 месторождения «10-ый Хутор».

Наименование исходной бентоглины	Расход соды на влаж., %	Наименование, расход полимера					Массовая доля влаги, %		Индекс набухания, мл/2г	Эффективная вязкость, мПа·с	Набухаемость, р аз
		HV-Standard (новый)	Floram (новый)	РАС HV 95 %	КМЦ FN800	Ксантовая камедь StabVisc o-DX	ком	порош.			
Бентоглина исходная, неактивированная	-	-	-	-	-	-	24,59	9,58	10,79	4,00	3,6
Бентоглина активированная	4,0	-	-	-	-	-	24,39	10,30	27,59	72,5	15,5
БПК	4,0	0,5	-	-	-	-	24,39	9,81	31,60	74	10,8
БПК	4,0	-	0,5	-	-	-	24,39	9,74	30,47	131	10,3
БПК	4,0	-	-	0,5	-	-	24,39	9,87	34,40	99	9,0
БПК	4,0	-	-	-	0,5	-	24,39	8,94	25,54	74	9,1
БПК	4,0	-	-	-	-	0,5	24,39	9,53	30,95	67	11,9
Бентоглина активированная	4,5	-	-	-	-	-	24,55	10,32	30,81	77,5	17,0
БПК	4,5	0,5	-	-	-	-	24,51	9,56	26,81	74	10,80
БПК	4,5	-	0,5	-	-	-	24,51	9,43	31,75	128	12,60
БПК	4,5	-	-	0,5	-	-	24,51	9,81	27,44	81	10,30
БПК	4,5	-	-	-	0,5	-	24,51	9,57	30,97	100	10,50
БПК	4,5	-	-	-	-	0,5	24,51	9,59	29,04	74	14,40

Приложение 7. Результаты испытаний производства БПК с различными полимерами – и глиной пласта №6 месторождения «10-ый Хутор».

Наименование исходной бентоглины	Расход соды на влаж., %	Наименование, расход полимера					Массовая доля влаги, %		Индекс набухания, мл/2г	Эффективная вязкость, мПа·с	Набухаемость, раз
		HV-Standard (новый)	Floram (новый)	PAC HV 95%	КМЦ FH8000	Ксантовая камедь StabVisco -DX	ком	порш.			
Бентоглина исходная, неактивированная	-	-	-	-	-	-	25,94	10,68	18,19	18,0	8,9
Бентоглина активированная	3,5	-	-	-	-	-	25,93	10,50	43,99	123	17,3
БПК	3,5	0,4	-	-	-	-	25,93	9,57	40,64	121	15,2
БПК	3,5	-	0,5	-	-	-	25,93	10,73	43,97	190	16,0
БПК	3,5	-	-	0,5	-	-	25,93	9,95	42,76	160	12,9
БПК	3,5	-	-	-	0,5	-	25,93	10,30	45,15	140	12,8
БПК	3,5	-	-	-	-	0,5	25,93	10,34	46,57	140	13,7
Бентоглина активированная	4,0	-	-	-	-	-	25,84	10,73	47,33	132	17,9
БПК	4,0	0,4	-	-	-	-	25,80	10,05	43,91	140	13,0
БПК	4,0	-	0,5	-	-	-	25,80	10,24	45,40	199	14,1
БПК	4,0	-	-	0,5	-	-	25,80	10,15	43,41	133	14,2
БПК	4,0	-	-	-	0,5	-	25,80	10,26	46,52	150	13,3
БПК	4,0	-	-	-	-	0,5	25,80	10,65	46,73	125	18,2

Приложение 8. Результаты лабораторных испытаний по производству окатышей Стойленского ГОКа с использованием БПК.

РАСХОД, %				Массовая доля влаги, %		Массовая доля класса крупности (мм),%										дэкв., мм		Массовая доля класса крупности, %			Прочность сырых окатышей				Пористость сухих окат., %		Прочность сухих окатышей, кг/ок.	Прочность на сжатие, кг/ок	Пористость обожженных окат.
БПК				Концентрат	Сырые окатыши	+ 16	-16 +14	-14 +12	-12 +11,2	-11,2 +10	-10 +8	-8 +5	-5 +0				-14 +10 мм	-16 +8 мм	R, кг/ок	n мет., раз	n рез., раз	Пористость сухих окат., %							
БПК-1 (ИНТЕР	БПК-4 (НПС	БПК-5 (Гвар	БПК-7 (Ксант																										
					8,98	8,33	0,0	0,4	14,7	12,7	24,6	29,7	17,1	1,0	9,21	51,9	82,0	1,34	2,8	5,2	31,6	7,67	306	21,5					
0,8					9,11	8,81	0,1	0,4	16,8	13,1	28,9	26,3	14,2	0,4	9,61	58,8	85,4	1,53	3,4	6,4	33,0	8,55	339	21,1					
0,6					8,84	8,55	1,1	6,7	33,8	15,9	17,3	17,1	7,9	0,2	10,74	67,0	90,8	1,51	3,6	5,3	31,0	7,30	328	25,0					
0,4					8,92	8,30	0,0	0,5	23,2	13,0	40,7	19,7	2,8	0,1	10,60	76,9	97,1	1,32	3,5	5,5	33,4	5,86	304	23,6					
	0,8	-	-		8,92	8,62	0,0	1,7	27,1	20,5	21,1	21,9	6,9	0,8	10,23	68,7	92,3	1,41	3,5	5,4	32,9	6,94	304	21,0					
	0,6				8,92	8,45	0,0	0,9	12,9	16,9	30,4	28,0	10,3	0,6	9,70	60,2	89,1	1,49	3,4	5,3	31,3	7,48	348	24,1					
	0,5				9,19	8,49	0,0	0,0	28,5	21,3	28,6	16,2	5,3	0,1	10,7	78,4	94,6	1,33	4,5	5,9	32,5	6,15	332	24,3					
	0,4				8,82	8,39	0,0	1,9	49,9	15,7	22,1	9,1	1,3	0,0	11,61	87,7	98,7	1,27	4,0	5,7	32,3	5,49	281	24,8					
		0,8	-		8,95	8,62	0,0	1,0	26,9	25,2	23,8	13,1	10,0	0,0	10,47	75,9	90,0	1,44	3,4	5,2	33,9	7,77	297	21,9					
		0,6			9,11	8,40	0,0	0,9	12,6	27,0	32,3	17,8	9,0	0,4	10,07	71,9	90,6	1,44	3,7	6,3	32,5	7,83	321	24,7					
		0,5			9,21	8,34	0,0	0,8	22,5	32,6	33,7	9,5	0,8	0,1	11,12	88,8	99,1	1,35	3,4	5,2	32,7	5,87	319	23,9					
		0,4			9,02	8,34	0,0	1,1	20,4	27,8	39,0	10,0	1,7	0,0	11,00	87,2	98,3	1,27	3,2	6,0	33,1	5,96	281	24,8					
			0,8		8,91	8,60	0,0	2,5	28,9	22,2	19,5	13,9	12,6	0,4	10,22	70,6	87,0	1,37	4,4	6,3	33,6	7,01	312	21,8					
			0,6		9,05	8,36	0,0	0,4	8,5	43,9	23,7	20,0	3,4	0,1	10,54	76,1	96,5	1,36	3,8	5,9	31,0	5,95	309	24,6					
			0,5		9,19	8,37	0	1,1	30,9	30,7	25,3	9,7	2	0,3	11,12	86,9	97,7	1,29	3,3	5,5	32,2	5,54	305	23,0					
			0,4		8,98	8,39	0,4	3,1	55,7	12,6	18,3	8,8	1,1	0	11,80	86,6	98,5	1,27	3,1	5,6	33,9	5,05	298	23,7					

Список литературы

1. Филиппов П.А. Состояние и перспективы совершенствования подземного способа разработки железорудных месторождений Сибири // Вестник КутГТУ, № 4, 2007. С. 6-10.
2. Склад В.А. Прогрессивные энерго- и ресурсосберегающие металлургические технологии. Учебное пособие для обучающихся по направлению "Металлургия". Издательские решения, 2017. 143 с.
3. Никитченко Т.В., Тимофеева А.С., Кожухов А.А. Влияние модифицирующих добавок на формирование железорудных окатышей // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации, Т. 1, № 4, 2018. С. 67-72.
4. Берсенев И.С., Брагин В.В., Солодухин А.А. Направления повышения металлургических свойств железорудного сырья // Сталь, № 11, 2020. С. 2-3.
5. Тлеугабулов С.М., Степанов А.Т., Киекбаев Е.Е., Черный Н.В. Новые способы производства окатышей из железорудного концентрата Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного производственного объединения // Вестник Череповецкого государственного университета, № 4, 2009. С. 122-125.
6. Большаков В.И., Гладков Н.А., Нестеров А.С., Орел Г.И., Оторвин П.И. Исследование металлургических свойств окатышей и особенностей их использования // Сталь, № 10, 2004. С. 6-12.
7. Дудко В.А. Исследование физико-химических и кинетических закономерностей процесса обжига офлюсованных железорудных окатышей . Екатеринбург: дис.. канд. техн. наук : 2.6.2, 2022. 141 с.
8. De Moraes S.L., De Lima J.R.B., Ribeiro T.R. Iron Ore Pelletizing Process: An Overview // In: Iron Ores and Iron Oxide Material. IntechOpen, 2018. P. 280.
9. De Moraes S.L., De Lima J.R.B., Neto J.B.F., Fredericci C.&S.E.M. Binding Mechanism in Green Iron Ore Pellets with an Organic Binder. // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol. 41, No. 4, 2020. pp. 247-257.
10. Hongxing Z., Zhou F., Ma C., Wei Z., Long W. Bonding mechanism and Process Characteristics of Special Polymers Applied in Pelletizing Binders // Coatings, Vol. 11, No. 12. P. 1618.
11. Sivrikaya O., Arol A.I. Alternative binders to bentonite for iron ore pelletizing - Part I: Effects on physical and mechanical properties // HOLOS, No. 3, 2014. pp. 904-103.
12. Sivrikaya O., Arol A.I. Alternative binders to bentonite for iron ore pelletizing - Part 2: Effects on metallurgical and chemical properties // HOLOS, No. 3, 2014. pp. 104-111.
13. Liu H., Xie B., Qin Y. Effect of Bentonite on the Pelletizing Properties of Iron Concentrate // Journal of Chemistry, No. 6, 2017. pp. 1-6.
14. Claremboux V. Understanding strength of dried iron ore pellets : open access dissertation. Michigan Technological University. 2022. 160 pp.

15. Kotta A.B., Patra A., Kumar M., Karak S.K. Effect of molasses binder on the physical and mechanical properties of iron ore pellets // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 26, No. 1, 2019. P. 41.
16. Вайнштейн Р.М. Исследование и разработка технологии производства железорудных окатышей с целью замены бентонита органическим связующим . Москва: дис.. канд. техн. наук : 05.16.02, 2004. 140 с.
17. ИТС 25-2021. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Добыча и обогащение железных руд. 2021. 279 с.
18. Пелевин А.Е. Технологии обогащения железных руд России и пути повышения их эффективности // Записки Горного института, Т. 256, 2022. С. 579-592.
19. Niiranen K., Toyra V., Krolop P. 29th International Mineral Processing Congress // Reverse cationic flotation - A possibility to reduce silicate content in magnetite concentrate in LKAB's beneficiation plants in Kiruna. Moscow. 2020.
20. Рейтинг Железные руды мира // Интернет-сайт nedradv.ru. URL: <https://nedradv.ru/nedradv/ru/ratings?rubric=b8ce6228fc2b2cdbdf8b61cdf58f9aef> (дата обращения: 23.08.2022).
21. Бруев В.П., Кретов С.И., Улубабов Р.С. Сборник трудов V Конгресса обогатителей стран СНГ // Промышленные исследования предварительной сепарации на показатели мокрого магнитного обогащения неокисленных магнетитовых кварцитов Михайловского ГОКа. Москва. 2005.
22. Варичев А.В., Кретов С.И., Кузин В.Ф. Крупномасштабное производство железорудной продукции в Российской Федерации. М.: Издательство "Горная книга", 2010. 395 с.
23. Игнатова Т.В., Шелепов Э.В. Особенности процесса колонной флотации для железных руд сложного вещественного состава Михайловского месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень, № 4, 2011. С. 241-245.
24. Пелевин А.Н. Пути повышения эффективности технологии обогащения железорудного сырья // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации, Т. 75, № 2, 2019. С. 137-146.
25. Гзогян Т.Н. Теоретические и экспериментальные исследования получения высококачественных концентратов // Горный информационно-аналитический бюллетень, № 4, 2010. С. 389-393.
26. Баранов В.Ф., Патковская Н.А., Тасина Т.И. Современные тенденции в технологии переработки магнетитовых железных руд. Основные направления // Обогащение руд, № 3, 2013. С. 10-17.
27. Максимов И.И., Сентемова В.А. Особенности технологии обогащения окисленных железистых кварцитов с повышенным содержанием магнетита // Обогащение руд, № 3, 2012. С. 7-10.
28. Пелевин А.Е., Корнилков С.В., Дмитриев А.Н., Багазеев В.К. Повышение качества магнетитовых концентратов при раздельном обогащении природных типов и разновидностей железных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень, Т. 11, № 1, 2021. С. 306-317.

29. Олейник Т.А., Мулявко В.И., Ляшенко В.И., Олейник М.О. Развитие технологий и технических средств обогащения гематитовых руд // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации, № 5, 2016. С. 5-10.
30. Исмагилов Р.И., Козуб А.В., Гридасов И.Н., Шелепов Э.В. Современные направления повышения эффективности переработки железистых кварцитов на примере АО "Михайловский ГОК им А.В. Варичева" // Горная промышленность, № 4, 2020. С. 98-103.
31. Pattanaik A., Rayasam V. Analysis of reverse cationic iron ore fines flotation using RSM-D-optimal design - An approach towards sustainability // Advanced Powder Technology, Vol. 29, No. 12, 2018. pp. 3404-3414.
32. Zhang X., Gu X., Han Y. Flotation of Iron Ores: A Review // Mineral Proceeding and Extractive Metallurgy Review, Vol. 42, No. 3, 2021. pp. 184-212.
33. Matiolo E., Couto H.J.B., Lima N. Improving recovery of iron using column flotation of iron ore slimes // Mineral Engineering, No. 158, 2020. P. 106608.
34. Yin W., Wang J., Xu L. Proceedings of the 11th International Congress for Applied Mineralogy // N Reagents in the Reverse Flotation of Carbonate-Containing Iron Ores. 2015.
35. Пелевин А.Е. Повышение эффективности обогащения железорудного сырья путем применения сепарации в переменном магнитном поле // Черные металлы, № 5, 2021. С. 4-9.
36. Wen J., Yimin Z. Development and application of complex Flashing-field magnetic cleaner // Advanced Materials Research, 2014. pp. 2177-2188.
37. Rosario P.P. Technical and economic assessment of a non-onventional HPGR circuit // Minerals Engineering , 2017. pp. 102-111.
38. Прокопьев С.А., Пелевин А.Е., Напольских С.А., Гельбинг Р.А. Стадиальное выделение магнетитового концентрата с использованием винтовой сепарации // Обогащение руд, № 4, 2018. С. 28-33.
39. Sadeghi M., Bazin C., Hodouin D. XXVIII International Mineral Processing Congress // Control of spiral concentrators for the concenctration of iron ore. Quebec. 2016.
40. Kuskov V., Kuskova Y., Udovitsky V. II International Innovative Mining Symposium // Effective processing of the iron ores. Kemerovo. 2017.
41. Вайсберг Л.А., Кускова Я.В. Совершенствование круглых концентрационных столов как развитие гравитационных методов обогащения // Обогащение руд, № 4, 2017. С. 54-60.
42. Fomin A.V., Khokhulya M.S. Topical Issues of Rational Use of Natural Resources // Improving efficiency of gravity separation of fine iron ore materials using computer modeling. London. 2019.
43. Юров В.М. Магнитная восприимчивость малых частиц ферромагнетиков // Современные проблемы науки и образования, № 4, 2009. С. 152-155.

44. Пелевин А.Е. Тонкое грохочение и его место в технологии обогащения железных руд // Известия вузов. Горный журнал, № 4, 2011. С. 110-117.
45. Пелевин А.Е. Научные основы процесса тонкого гидравлического вибрационного грохочения и разработка новых схем обогащения магнетитовых руд. Екатеринбург: дис.. д-ра. техн. наук : 25.00.13, 2011. 345 с.
46. Юшина Т.И., Чантурия Е.Л., Думов А.М., Мясков А.В. Современные тенденции в развитии технологий переработки железных руд // Горный журнал, № 11, 2021. С. 75-83.
47. Гзогян Т.Н., Гзогян С.Р., Винников В.А., Чантурия Е.Л. Способ получения высококачественного магнетитового концентрата, 2535722, Jul 19, 2012.
48. Гзогян Т.Н., Губин С.Л. Влияние физико-химических факторов на флотационную доводку магнетитовых концентратов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, № 1, 2008. С. 118-125.
49. Глембоцкий В.А., Бехтле Г.А. Флотация железных руд. М.: Недра, 1964. 223 с.
50. Пивень В.А., Дендюк Т.В., Калиниченко А.Ф. Применение обратной катионной флотации для доводки концентратов магнитного обогащения кварцитов Ингулецкого ГОКа // Горный журнал, № Специальный выпуск, 2003.
51. Амдур А.М., Пелевин А.Е., Лхамсурэн М., Разницина А.Л., Мушкетов А.А. Влияние степени обогащения железорудного концентрата на параметры его металлизации // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия., № 12, 2012. С. 8-10.
52. Чижикина В.М., Бижанов А.М. Зеленые технологии в современном окисковании. Москва: Инфра-Инженерия, 2023. 464 с.
53. Teck Resources Limited. Steelmaking Coal Resilience. Presentation 2023. URL: teck.com/media/Steelmaking-Coal-Resilience.pdf (дата обращения: 21.11.2023)
54. Htet T., Yan Z., Spooner S., Degirmenci V., Meijer K., Li Z. Gasification and physical-chemical characteristics of carbonaceous materials in relation to HIsarna ironmaking process // Fuel, Vol. 289, 2021. P. 119890.
55. Ekhebuma O.J., Olufemi A.O., Olugbemiga O.O., Ofi O. Recent Trends in the Technologies of the Direct Reduction and Smelting Process of Iron Ore/Iron Oxide in the Extraction of Iron and Steelmaking. // IntechOpen, 2023. P. 128.
56. Коротич В.И., Фролов Ю.А., Бездежский Г.Н. Агломерация рудных материалов. Екатеринбург: ГОУ ВПО "УГТУ-УПИ", 2003. 400 с.
57. Зиновьева Н.Г. Тенденции экспорта и импорта стальной продукции России в 2017-2018 гг. // Бюллетень "Черная металлургия", Т. 75, № 8, 2019. С. 903-911.
58. ОАО "Северсталь". Способ определения металлургической ценности доменного железорудного сырья, 2283877, Jul 28, 2005.
59. Симонов Ю.Н., Белова С.А., Симонов М.Ю. Металлургические технологии. Учебник для вузов. Пермь: ПНИПУ, 2012. 322 с.

60. Буткарев А.П., Майзель Г.М., Братчиков С.Г. Теплотехника процессов окускования и обжига металлургического сырья // Сб. науч. тр. ВНИИМТ МЧМ СССР, № 25, 1971. С. 107-111.
61. Боковиков Б.А., Гоголев В.А., Майзель Г.М. Связь пористой структуры железорудных окатышей с параметрами металлизации. Сообщ. 1 // Известия вузов. Черные металлы, № 10, 1978. С. 36-39.
62. Спектор А.Н., Пыриков А.Н. Влияние режима обжига окатышей на их металлургические свойства // Бюллетень ЦНИИ ЧМ, № 9, 1969. С. 28-30.
63. Абзалов В.М., Урин В.Д., Ключин А.А. Оптимизация режима термообработки окатышей повышенной основности на ССПО // Сталь, № 4, 1987. С. 98-103.
64. Авдоница М.П., Юрьев Б.П., Братчиков С.Г. Исследование минералообразования при окислительном обжиге окатышей ССГОКа // Сталь, № 4, 1973. С. 98-103.
65. Алтынбаев Р.А., Гзогян С.Р., Мельникова Н.Д. Свойства железорудных окатышей под воздействием климатических условий // ГИАБ, № 1, 2002. С. 76-80.
66. Тимофеева А.С., Никитченко Т.В., Тимофеев Е.С. Экстракция черных металлов из природного и техногенного сырья: учебное пособие. Старый Оскол: ТНТ, 2012. 302 с.
67. Sivrikaya O., Arol A.I. Pelletization of magnetite ore with colemantine added organic binders // Powder Technology, Vol. 210, No. 1, 2011. pp. 23-28.
68. Cavalcanti P.P., Tavares L.M. Static and dynamic compressive loading of fired iron ore pellets // Powder Technology, No. 354, 2019. pp. 281-288.
69. Cavalcanti P.P., Tavares L.M. Statistical analysis of fracture characteristics of industrial iron ore pellets // Powder Technology, No. 325, 2018. pp. 659-668.
70. Горбачев В.А., Абзалов В.М., Юрьев Б.П. Кристаллохимическое превращение магнетита в гематит в железорудных окатышах // Известия вузов. Черная металлургия, № 4, 2007. С. 27-30.
71. Плотников С.В., Бормотов А.С. Механизм фазовых превращений при окислительном обжиге промышленных окатышей из концентратов руд железистых кварцитов // Известия вузов. Черная металлургия, № 3, 2011. С. 29-32.
72. Yur'ev V.P., Spirin N.A. Oxidation of iron - ore pellets // Steel in Translation, No. 5, 2011. pp. 400-403.
73. Малышева Т.Я., Юсфин Ю.С., Плотников С.В. Технологические аспекты производства окатышей из магнетитовых руд // Известия вузов. Черная металлургия, № 9, 2011. С. 3-5.
74. Кокорин Л.К., Лелеко С.Н. Производство окисленных окатышей. Екатеринбург: Уральский центр ПФ и рекламы "Марат", 2004. 280 с.
75. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. Книжный дом "Университет", 2010. 592 с.

76. Булаг А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г. Общая минералогия. 4-е-е изд. Москва: Академия, 2008. 416 с.
77. Горчаков Г.И., Лифанов И.И., Терехин Л.Н. Коэффициенты термического расширения и температурные деформации строительных материалов. М.: Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при совете министров СССР, 1968. 168 с.
78. Сидоров В.Н. Сопротивление материалов. Архитектура-С, 2013. 304 с.
79. Горшков А.Г., Старовойтов Э.И., Тарлаковский Д.В. Теория упругости и пластичности. ФИЗМАЛИТ, 2002. 416 с.
80. Ильюшин А.А. Пластичность. Упругопластические деформации. Логос, 2004. 388 с.
81. Юрьев Б.П., Брук Л.Б., Спирин Н.А., Шешуков О.Ю., Гольцев В.А., Шевченко О.И., Метелкин А.А. Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей : научная монография. Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018. 310 с.
82. Ma Y., Li Q., Zhang Y., Yang Y., Tang Y., Jiang T. A novel polymer-type binder to decrease bentonite dosage during iron ore pelletizing: Performance and mechanisms // Journal of Materials Research and Technology, No. 27, 2023. pp. 6900-6911.
83. Kotta A.B. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. // Characterization of iron ore pellets with dextrin added organic binders under different time and temperature conditions. 2017.
84. Halt J.A., Kawatra S.K. Review of organic binders for iron ore concentrate agglomeration // Mining, Metallurgy & Exploration, No. 31, 2014. pp. 73-94.
85. Wang C., Xu C., Liu Z. Effect of organic binders on the activation and properties of indurated magnetite pellets // Int J Miner Metall Mater, No. 28, 2021. pp. 1145-1152.
86. Назаров Б.К., Акбердин А.А. Термодинамический анализ системы $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ // Известия АН СССР. Металлы, № 6, 1986. С. 61-63.
87. Акбердин А.А., Киреева Г.М., Медведовская И.А. Расчет равновесного состояния в системе $B_2O_3-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ // Известия АН СССР. Металлы, № 3, 1986. С. 55-56.
88. Назаров Б.К., Акбердин А.А. Расчет равновесного состояния в системе $B_2O_3-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ // Известия АН СССР. Металлы, № 4, 1987. С. 220-222.
89. Sivrikaya O., Arol A.I. Use of Boron compounds as Binders in Iron Ore Pelletization // The Open Mineral Processing Journal, No. 3, 2010. pp. 25-35.
90. Юрьев Б.П., Дудко В.А. Разработка технологии по использованию боратовой руды при получении железорудных окатышей // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации, Т. 75, № 2, 2019. С. 198-205.
91. Юрьев Б.П., Спирин Н.А., Шешуков О.Ю., Гольцев В.А., Шевченко О.И., Метелкин А.А. Разработка технологий для производства железорудных окатышей с высокими металлургическими свойствами : научная монография. Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018. 172 с.

92. Кожухов А.А., Тимофеева А.С., Никитченко Т.В. Влияние флюса "ФЛЮМАГ М" на прочностные свойства железорудных окатышей // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, Т. 63, № 6, 2020. С. 436-442.
93. Копырин И.А., Граур И.Ф. Особенности восстановления окатышей ССГОКа, офлюсованных доломитом // Известия вузов. Черная металлургия, № 9, 1978. С. 18-20.
94. Похвиснев А.Н., Пашков Н.Ф. Получение прочных при восстановлении окатышей из богатых железорудных концентратов // Известия вузов. Черная металлургия, № 9, 1976. С. 30-32.
95. Линчевский Б.В., Соболевский А.Л., Кальменев А.А. Металлургия черных металлов: Учебник для техникумов. Металлургия, 1986. 360 с.
96. Рудыка В.И. Перспективы технологии прямого восстановления железа в металлургическом производстве // Черная металлургия. Бюллетень НТИЭИ, № 11, 2017. С. 14-22.
97. Журавлев Ф.М., Малышева Т.Я. Окатыши из концентратов железистых кварцитов. М.: Металлургия, 1991. 127 с.
98. Шаврин А.В. Исследование и разработка технологических решений по улучшению металлургических свойств окатышей на основе оптимизации их структуры: Дис.. канд. техн. наук: 05.16.02. Екатеринбург. 2006. 115 с.
99. Шевченко А.А. Оценка влияния содержания пустой породы в железорудных окатышах на десульфурацию и восстановимость // Современные наукоемкие технологии, № 9, 2009. С. 100.
100. Rechberger K., Spanlang A., Sasian C.A., Wolfmeir H., Harris C. Green hydrogen-based direct reduction for low-carbon steelmaking // Steel Res. Int., No. 91, May 2020. pp. 1-10.
101. Penttinen M. 3th Symposium of Iron Ore Pelletizing // Optimizing iron ore pelletization with the use of custom-formulated binder compositions. Quebec. 2013.
102. Zhu D., Xiong S.A., Pan J., Zhou X. Improving pelletization of magnetite concentrate by organic complex bentonite and its industrial application // Journal of Central South University (Science and Technology), No. 42, 2011. pp. 279-286.
103. Guanzhou Q., Jiang T., Xiaohui F. Effects of binders on balling behaviors of iron ore concentrates // Scandinavian Journal of Metallurgy, No. 33, 2004. pp. 39-46.
104. Villanueva A., Hoff S., Michailovsky A. 47 Seminario de Reducao de Mineros e Materias-Primas // BASF novel iron ore binder technology: Study of bentonite modification. 2017.
105. Wang S., Zhu Z.H. Humic acid adsorption on fly ash and its derived uburned carbon // Journal of Colloid and interface Science, Vol. 315, No. 1, 2007. pp. 41-46.
106. Liu S., Zhang Y., Su Z., Jiang T. Improving the Properties of Magnetite Green Pellets with a Novel Organic Composite Binder // Materials, No. 15, 2022. P. 6999.
107. Qiu G., Jiang T., Li H., Wang D. Functions and molecular structure of organic binders for iron ore pelletization // Physicochem. Eng. Asp., No. 224, 2003. pp. 11-22.

108. Li H., Jiang T., Qiu G., Wang D. Molecular structure model and selecting criterion of organic binder for iron ore pellet // J. Cent. South Univ. (Sci. Technol.), No. 31, 2000. pp. 2-5.
109. Zhang Y., Zhou Y., Liu B., Li G., Jiang T. Roasting characteristics of specularite pellets with modified humic acid based (MHA) binder under oxygen atmospheres // Powder Technol., No. 261, 2014. pp. 279-287.
110. Kawatra S.K., Claremboux V. Iron Ore Pelletization: Part I. Fundamentals // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol. 43, No. 3, 2021. pp. 1-16.
111. Бирюкова Н.И., Витюгин В.М., Грабко Л.С. Исследование влияния минералогического состава железорудных концентратов на процесс окомкования и качество обожженных окатышей // Известия ТПУ, 1973. С. 148-151.
112. Zhang X.B. Discussion on performance index of bentonite used for metallurgical pelletizing // Sintered pellets, Vol. 35, No. 4, 2010. pp. 12-16.
113. Белоусов П.Е., Карелина Н.Д. Вулканогенно-осадочные и гидротермальные месторождения бентонитовой глины // Вулканология и сейсмология, № 6, 2022. С. 63-75.
114. Наседкин В.В., Ширинзаде Н.А. Даш-Салахлинское месторождение бентонита (становление и перспективы развития). Москва: ГЕОС, 2008. 85 с.
115. Ветюгов Д.А., Русский А.В., Жигарев В.В. сб. трудов 5 Международной научной школы "Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр" под ред. Академика РАН К.Н. Трубецкого // Бентонит - минеральное сырье для производства железорудных окатышей. Москва. 2022.
116. Jensen J.R., Murr D.L. SME Annual Meeting // Roll mixing improves binding of cook clay in taconite agglomeration. St. Louis. 2006.
117. Yoshida T., Tasaka Y., Tanaka S., Park H.J., Murai Y. Rheological properties of montmorillonite dispersions in dilute NaCl concentration investigated by ultrasonic spinning rheometry // Applied clay Science, Vol. 161, 2018. pp. 513-523.
118. Richardson J.F., Harker J.H., Backhurst J.R. Chapter 4 - Flow of Fluids through Granular Beds and Packed Columns // In: Chemical Engineering (Fifth Edition). 2002. pp. 191-236.
119. ГОСТ 21043-87. Руды железные и концентраты, 1988.
120. Vetyugov D.A., Matveeva T.N. Experimental study of the pelletizing process of reground iron ore concentrate from the Stoilensky GOK using new compositions of bentonite-polymer binders // Ferrous Metals, No. 3, 2023. pp. 4-10.
121. Eisele T.C., Kawatra S.K. A review of binders in iron ore pelletization // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, No. 24, 2003. pp. 1-90.
122. С. Д., Б. Р. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2008. 229 pp.
123. Трофимов В.Т., Королёв В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю.К., Зиангиров Р.С. Грунтоведение. 6th ed. Москва: МГГУ, 2005. 1024 pp.

124. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н. Изучение характеристик микроструктуры твердых тел с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Известия РАН. Серия физическая, Vol. 68, No. 9, 2004. pp. 1332-1337.
125. Булыгина Л.Г., Соколов В.Н., Чернов М.С. Анализ структуры грунтов комплексов растровый электронный микроскоп - рентгеновский компьютерный микротомограф (РЭМ-цКТ) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология, No. 5, 2014. pp. 457-463.
126. Ветюгов Д.А., Матвеева Т.Н. Применение ксантановой камеди в составе бентополимерного связующего при окомковании железорудного концентрата // Черные металлы, Т. 1109, № 5, 2024. С. 4-9.
127. Parathodiel H., Mousa E., Ahmed H., Elsadek M., Forsberg K., Andersson C. Developing Iron Ore Pellets Using Novel Binders for H₂-Based Direct Reduction. // Sustainability, No. 15, 2023. P. 11415.
128. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.
129. Vetjugov A.V., Voevodin L.I., Mal'tseva V.E. BENTONITE CLAY ACTIVATION METHOD, 2199504 C1, February 27, 2003.
130. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.
131. Madeiova J., Komadel P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: in-frared methods // Clays and clay Minerals, Vol. 49, No. 5, 2001. pp. 410-432.
132. Daniels K.A., Harrington J.F., Milodowski A.E., Kemp S.J., Mounteneg I., Selin P. Gel Formation at the Front of Expanding Calcium Bentonites // Minerals, Vol. 11, No. 2, 2021. P. 215.
133. Губанов В.Н., Лопатин Д.В., Сычев В.С., Толстоухов А.А. Книга инженера по растворам ЗАО "ССК". М.: Гарус, 2006. 549 с.
134. Nascimento G.M.D. Recent Advances in Montmorillonite. London: IntechOpen, 2024. 101 pp.
135. Аксенова Н.А., Рожкова О.В. Буровые промывочные жидкости и промывка скважин. В 3 томах. Т.2: учебное пособие для вузов. Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2016. 102 с.
136. Mansri A., Hocine T., Bouras B., Ben-habib K. Synthesis of a new flocculant based on poly(acrylamide-co-(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide))[AM5/VP5C*Br]-application for the turbidity removal from clay suspension // Journal of Macromolecular Science, Part A, Vol. 56, No. 1, 2019. pp. 96-103.
137. Abu-Jdayil B. Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: Effect of electrolytes and aging time // International Journal of Mineral Processing, Vol. 98, No. 3-4, 2011. pp. 208-213.
138. Shen C.C., Petit S., Li C.J., Li C.S., Khatoon N., Zhou C.H. Interactions between smectites and polyelectrolytes // Applied Clay Science, No. 198, 2020. pp. 1-28.

139. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 336 с.
140. Эшметов И.Д., Амдикамалова А.Б., Калбаев А.М. Механо-химическая активация бентонитовых глин Крантауского месторождения // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.*, Т. 44, № 2, 2018. С. 4-6.
141. Чухров Ф.В., Смольянинова Н.Н. Минералы. Т.4, вып.2: Слоистые силикаты (сметиты, хлориты, смешанослойные). Слоистые силикаты со сложными тетраэдрическими радикалами: справочник. Москва: М.: Наука, 1992. 661 с.
142. Ветюгов Д.А., Матвеева Т.Н. Экспериментальное исследование процесса окомкования доизмельченного железорудного концентрата Стойленского ГОКа с применением новых составов бентополимерных связующих. // *Черные металлы*, № 3, 2023. С. 4-10.
143. Журавлев Ф.М. Подготовка металлургического сырья для доменной и бездоменной металлургии железа. Том 1. Теория, технология и практика подготовки компонентов и шихт для окомкования. Москва: Инфра-Инженерия, 2021. 300 с.
144. Гзогян С.Р. Исследование состояния поверхности магнетита и кварца в ферромагнитной суспензии // *Горный информационно-аналитический бюллетень*, № 5, 2019. С. 189-199.
145. Caixia L., Yang B., Ruichen R., Gaoquan L., Jingyu Z. Study of the mechanism for improving green pellet performance with compound binders // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 55, No. 1, 2019. pp. 153-162.
146. Дорошенко М.В., Башлыкова Т.В. Технологические свойства минералов. Справочник для технологов. М.: Теплоэнергетик, 2007. 296 с.
147. Сапаргалиев Е.М., Кравченко М.М. Особенности генезиса Таганского месторождения бентонитов в Зайсанской впадине // *Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования*, No. 3, 2007. pp. 40-46.
148. Усольцев Д.Ю. Исследование влияния бенто-полимерных композиций на свойства железорудных окатышей и совершенствование на этой основе технологии подготовки шихты для их производства. Екатеринбург: дис.. канд. техн. наук. 05.16.02, 2007. 132 с.
149. Витюгин В.М., Леонтьева Т.Г., Трофимов В.А. Влияние бентонита на свойства железорудных окатышей // *Известия ТПУ*. 1975. С. 100-103.
150. Гусев Ю.И., Карасев И.Н., Кольман-Иванов Э.Э. Конструирование и расчет машин химических производств: Учебник для машиностроительных вузов по специальности "Химическое машиностроение и аппаратостроение". Москва: Машиностроение, 1985. 408 с.
151. Филлипс Г.О., Вильямс П.А. Справочник по гидроколлоидам. Пер. с англ. под ред. А.А. Кочетковой и Л.А. Сарафановой. СПб: ГИОРД, 2006. 536 с.
152. Меламуд С.Г., Юрьев Б.П. Методика расчета напряжений в обожженных железорудных окатышах при их охлаждении // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*, Т. 58, № 12, 2015. С. 865-870.

153. Усольцев Д.Ю., Берсенов И.С., Бардавелидзе Г.Г., Сабиров Э.Р., Спирин Н.А., Исаенко Г.Е. О формировании пористости офлюсованных железорудных окатышей // "СТАЛЬ", № 9, 2022. С. 2-6.
154. Bersenev I.S., Pokolenko E.R., Sabirov E.R., Spirin N.A., Borisenko A.V., Kurochkin A.R. Influence of the Iron Ore Pellets Macrostructure on Their Strength // *Steel in Translation*, Vol. 53, No. 11, 2023. pp. 1018-1022.
155. Yonghe M., Qian L., Xuling C., Yan Z., Yongbin Y., Qiang Z. Reducing bentonite usage in iron ore pelletization through a novel polymer-type binder: Impact on pellet induration and metallurgical properties // *Journal of Materials Research and Technology*, No. 30, 2024. pp. 8019-8029.
156. Гилева Л.Ю., Каплун Л.И., Загайнов С.А. *Металлургия чугуна: учебное пособие*. Екатеринбург: Изд-во Урал. уни-та., 2021. 128 с.
157. Берсенов И.С. Особенности деформации окатышей при восстановительно-тепловой обработке (обзор) // *Сталь*, No. 8, 2025. pp. 2-8.
158. Мальцева В.Е., Селезнев В.С., Чукин Д.М. *Окомкование и подготовка материалов: технология и системы управления*. Москва: Metallurgizdat, 2023. 524 с.
159. Halt J., Kawatra K. IMPC 2014 - 27th International Mineral Processing Congress // *Understanding the bonding mechanisms in iron ore pellet binders*. 2014.
160. Zhao H., Zhou F., Ma C., Wei Z., Long W. Bonding Mechanism and Process Characteristics of Special Polymers Applied in Pelletizing Binders. // *Coatings*, Vol. 1618, No. 11, Dec 2022.
161. Еремин Г.Н., Соколова Н.А. Актуальные работы по стандартизации в черной металлургии // *Бюллетень "Черная металлургия"*, Т. 75, № 2, 2019. С. 133-136.
162. Распоряжение Правительства РФ от 28 декабря 2022 г. № 4260-р.
163. Ченцов А.В., Чесноков Ю.А., Шаврин С.В. *Балансовая логико-статистическая модель доменного процесса*. М.: Наука, 1991. 157 с.
164. Тимофеева А.С., Никитченко Т.В., Федина В.В. Определение комкуемости железорудной шихты с целью прогнозирования прочностных свойств окатышей // *Современные наукоемкие технологии*, № 8, 2015. С. 53-57.
165. ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Технические условия.. 1993 г.
166. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K., Meyer F.M. Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites // *Applied Clay Science*, No. 22. pp. 145-151.
167. Belousov P.E., Pokidko B.V., Zakusin S.V., Krupskaya V.V. Quantitative methods for determining the content of montmorillonite in bentonite clays // *Georesources*, No. 22 (3). pp. 38-47.
168. Casey L. Master's Thesis // *Organic Binders for iron ore pelletization*. Aalto. 2016.
169. Груздев А.И., Берсенов И.С., Чернов М.С., Пигарев С.П., Гридасов И.Н., Поколенко А.Ю., Сабиров Э.Р., Спирин Н.А. Исследование структуры порового пространства

железородных окатышей с использованием компьютерной томографии // СТАЛЬ, No. 11, 2024. pp. 2-11.

170. Берсенов И.С., Бижанов А.М., Сабиров Э.Р., Спирин Н.А. Определение удельной поверхности порового пространства железородных окатышей // Черные металлы, No. 1, 2025. pp. 12-15.