

В.Е. Лотош

Вещественный состав и физико-химические свойства колошниковой пыли и шламов доменного производства

Методами химического, рентгенофазового анализов, дериватографии и другими определены минеральный состав материалов, их удельная внешняя и полная поверхности, гидравлическая активность, наименьшая и наибольшие капиллярные влагоемкости, коэффициенты комкуемости. По предложенным уравнениям выполнен расчет среднего размера частиц доменного шлама (0,06 мкм) и колошниковой пыли (0,38 мкм), оценена степень заполнения их поверхности гидроксида кальция из насыщенных известковых растворов, составившая 6% для ДШ и 40% для КП. Указано на связь особенностей окомкования и безобжигового уплотнения различных типов дисперсных материалов металлургического производства с вышеизученными свойствами.

Состав и свойства железосодержащих отходов металлургического производства оказывают существенное влияние на выбор технологии их утилизации, в частности, методов утилизации (агломерация, производство обожженных и безобжиговых окатышей) и плавки (доменное или сталеплавильное производство, электроплавка и т.д.). Вместе с тем в научно-технической литературе результаты исследований вещественного состава и свойств крупнотоннажных железосодержащих отходов носят отрывочный характер или вообще отсутствуют. В связи с изложенным автором с использованием ряда методик изучен вещественный состав и физико-химические свойства железосодержащих отходов доменного, сталеплавильного и прокатного производств крупного металлургического предприятия (Нижнетагильского металлургического комбината). В данном сообщении излагаются результаты, полученные при исследовании доменных шламов (ДШ) и колошниковой пыли (КШ) этого комбината.

Доменные шламы были представлены двумя способами. Составы второй пробы шламов (от доменных печей 1-4) и колошниковой пыли близки к среднегодовым для НТМК. Первая проба доменных шламов (от печей 5, 6) имела более высокое содержание железа и меньшее - углерода (табл. 1) и исследовалась не по полной программе.

Химико-минералогический состав материалов исследован методами рентгенографии и дериватографии.

Для рентгеноструктурного анализа использовали метод порошков с ионизационной регистрацией (установка ДРОН-2 с железным катодом). Режим съемки: ток трубки 16 мА, напряжение 35 кВ. Расшифровку рентгенограмм вели по данным [1]. Цифры в табл. 2 - межплоскостные расстояния кристаллических решеток минералов (с коэффициентом 10^{-8} м), цифры в скобках - интенсивность дифракционных линий по десятибалльной шкале. Расхождение межплоскостных расстояний выявляемых соединений с эталонными не превышало 1,0%. При отсутствии хотя бы одной линии с определенной интенсивностью все более слабые линии для диагностирования соединения во внимание не принимались. Все диагностируемые соединения имели аналитические линии, за исключением особо оговоренных случаев. В частности, без аналитической линии в пробе доменного шлама допущено наличие гидрогематита, так как на рентгенограмме присутствуют его вероятные линии с интенсивностью 10^{-4} , а наличие связанных форм влаги в этом материале подтверждается данными дериватографии (рис. 1). Надежно установленными считаем соединения, проявившие не менее пяти наиболее сильных линий, достаточно достоверными - с 3-4 линиями, предположительными - с 1-2 линиями.

Дериватограммы проб (масса 1,0 г) снимали на приборе ОД-102 (системы Паулик, Паулик, Эрдей) в атмосфере гелия марки "ВЧ" (расход 3л/мин) при скорости нагрева 10 град/мин. Чувствительность прибора по массе составляла 20 мг на шкалу. Чувствительность ДТА обычно устанавливалась 1/5, ДТГ - 1/3.

Из данных таблицы 2 следует, что в пробах идентифицированы оксиды железа (гематит, магнетит, маггемит, вюстит), а также гидрогематит как продукт гидратации оксидов железа при мокром улавливании шламов и, отчасти, колошниковой пыли. При этом, помимо железорудных минералов, гидратации подвергался и оксид алюминия с образованием байерита. Некоторые другие минеральные образования, обнаруженные в пробах, в соответствие с данными химического анализа, имеют примесный характер, отражая генезис первичных материалов.

Дериватографические исследования в определенной степени дополняют результаты рентгенографии. В пробе доменного шлама наблюдается непрерывная убыль массы, начиная с 50-100°C (у колошниковой пыли - после 200°C), которая

резко усиливается при 600-700°C и более. Низкотемпературная убыль массы не сопровождается эффектами ДТА, имеются лишь эффекты на ДТГ-кривой доменного шлама при температурах до 120°C. Можно полагать, что до 700-800°C из материалов в основном удаляется вода цеолитного типа и диоксид углерода (физ- и хемосорбированный). При более высоких температурах развивается процесс восстановления железорудных материалов углеродом пробы.

Исследование некоторых физико-химических свойств материалов выявило существенные расхождения по ряду позиций (табл. 3).

Так, обращают внимание резкие различия в дисперсности и гранулометрическом составе. Для проб доменных шламов это объясняется тем, что первая из них частично высушивалась подогревом, а пробу 2 ДШ обезвоживали перед исследованием ацетоном и абсолютным спиртом при обычной температуре. Меньшая дисперсность КП ясна по определению, в соответствие с которым данный материал состоит из наиболее крупных частиц, осаждающихся в начале газопылевого тракта доменной печи. Доменная пыль в естественной крупности пригодна для окомкования, так как содержит ~90% частиц кл.-0,1 мм. Для нее характерна высокая удельная поверхность, вызванная техногенным и относительно низкотемпературным происхождением, обусловившим дефектность структуры. Для железорудных концентратов той же крупности внешняя удельная поверхность (также по прибору ПСХ-4) на уровне 200 м²/кг, т.е. в 3-4 раза ниже. Весьма развита полная удельная поверхность ДП и КП, определенная методом БЭТ. Она превышает внешнюю поверхность в 20-50 раз, что еще раз подтверждает значительную дефектность пылей и шламов доменного производства.

Расчетное определение среднего размера частиц выполнено по предложенному нами выражению

$$r = \frac{3}{\rho * s} , \quad (1)$$

где r - радиус, ρ - плотность, s - полная удельная поверхность (везде частицы) [2].

Расчеты показали, что в техногенных пылеобразных продуктах размер частиц не превышает десятых долей микрона (табл. 3). Из этого следует, что наблюдаемые визуально и определяемые методами ситового анализа частицы являются

вторичными, агрегированными, состоящими из множества частиц первоначального генезиса в доменной печи.

Исследованные материалы характеризуются также повышенным значением наименьшей (НКВ) и максимальной (МКВ) капиллярных влагоемкостей, объясняемых их высокой дисперсностью. Для железорудных концентратов полнокристаллического строения типа качканарского магнетитового МКВ и НКВ составляют обычно 18-20 и 6,5-8,0%, т.е. вдвое меньше, чем для ДШ и КП.

Коэффициенты K комкуемости материалов определены по выражению [3]:

$$K = \frac{НКВ - МГ}{МКВ - НКВ} \quad , \quad (2)$$

где МГ - максимальная гигроскопическая влагоемкость принятая равной 1,0%.

Судя по значению K (1,11-1,58), доменные шламы относятся к числу самопроизвольно комкующихся, для которых, по классификации В. М. Витюгина [3], K превышает 0,8. Такие значения K обычно характерны для материалов с высокой удельной поверхностью, что предопределяет не только их повышенную МКВ, но и относительно еще более высокую НКВ, составляющую часто более половины МКВ. Поскольку НКВ представляет, в основном, адсорбированную твердой поверхностью воду, то отсюда следует, что вклад поверхностных свойств в кумулятивные свойства высокодисперсных шихт возрастает.

Колошниковая пыль ($K=0,48$) по классификации В. М. Витюгина относится к числу удовлетворительно комкуемых материалов. Однако это справедливо только для той степени ее измельчения ($200 \text{ м}^2/\text{кг}$), в которой определена K . При большей дисперсности КП значения K увеличиваются.

Дополнительную информацию о полученных свойствах поверхностных проб получили на основании данных об их гидравлической активности, определяемой по количеству $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поглощаемого материалом из насыщенных по извести растворов [4]. Выявлено, что гидравлическая активность ДШ вчетверо превосходит аналогичный показатель КП после достижения равновесия между насыщенным раствором гидроксида кальция и техногенным продуктом (рисунок).

По результатам определения гидравлической активности рассчитали толщину слоя h_0 адсорбированной извести на поверхности материала после достижения равновесия между последней и насыщенным раствором гидроксида кальция

$$h_0 = \frac{m_0}{\rho^* s}, \quad (3)$$

где ρ - плотность извести ($3,3 \text{ г/см}^3$), s - полная удельная поверхность техногенного материала, m_0 - емкость монослоя по извести ($1,5 \text{ мг/м}^2$) [2].

Оказалось, что высота слоя извести в предположении его сплошности на поверхности частиц составляют для ДШ и КП соответственно $0,028$ и $0,19 \text{ нм}$, в то время как высота монослоя извести равна высоте кристаллической решетки Ca(OH)_2 , т.е. $0,48 \text{ нм}$ [1]. Следовательно, адсорбированная известь не покрывает всей поверхности частиц техногенных материалов, степень заполнения последней (адсорбционная емкость по гидроксиду кальция) изменяется от $6,0\%$ для доменного шлама до 40% у колошниковой пыли.

Можно полагать, что имеет место конкуренция процессов гидрофилизации оксида железа и сорбции извести на одних и тех же участках поверхности. Следствием является меньшая степень заполнения известью поверхности более гидрофилированного материала (ДШ) и большая - поверхности КП. Очевидно, что на негидрофилированной поверхности, в соответствии с концептуальной феноменологической моделью физико-химических превращений и структурообразования в комкуемых металлургических шихтах с минеральными вяжущими [5], существенную роль в поглощении извести играет ориентационно-размерное соотношение ее и железорудных негидратированных минералов, выполняющих роль активных центров (подложки) для гидроксида кальция.

Как показывают технологические исследования (предмет специального рассмотрения), определенные в данной работе характеристики вещественного состава и физико-химические свойства колошниковой пыли, доменных шламов и других материалов техногенного происхождения позволяют объяснить особенности окомкования и безобжигового уплотнения различных типов дисперсных отходов металлургического производства.

01.11.1996

Таблица 1

Химический состав материалов, мас%.

Наименование	Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Zn	S _{общ}	S _{сульфат}	C _{общ}	C _{ТВ}	ПМП П	TiO ₂
Доменный шлак (проба 1)	50,2	6,20	8,81	7,79	2,45	0,95	0,22	н.д.	0,53	0,50	4,17	3,18	7,29	0,24
То же, проба 2	39,8	6,83	6,72	6,92	3,11	1,73	0,11	4,91	0,72	0,69	10,4	9,40	15,7	н.д.
Колошниковая пыль	50,2	11,9	7,24	5,34	1,65	0,97	0,13	1,2	0,32	0,32	7,69	6,92	10,5	н.д.

Таблица 2

Минералогический состав материалов

(по данным дериватографии)

Проба	Минерал
Доменный шлам (вторая партия)	гематит Fe_2O_3 (все линии с интенсивностью от 10 до 1, т.е. 10-1; маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (то же, 10-7); магнетит (10-1); вюстит - 2,483 (7), 2,146 (10), 1,522 (8), 1,28 (4), 1,23 (2); галенит PbS - 2,955 (10), 2,093 (10), 1,763 (9), 1,637 (8), 1,325 (10); сфалерит ZnS - 3,11 (10), 1,91 (9), 1,637(8); байерит $\beta\text{-Al(OH)}_3$ - 4,8 (10), 2,203 (10); сфен $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ - 3,25 (10), 2,955 (9), 2,59 (10), 2,25 (7), 1,695 (6), 1,637 (7), 1,486 (7), 1,419(9); гидрогематит $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10-4, без аналитических линий).
Колошниковая пыль	гематит (10-1), маггемит (10-9), магнетит (10-1), вюстит (10-8), гидрогематит (10-4), госларит $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 5,35 (6), 4,22 (10), 2,875 (5), 2,20 (6), 2,095 (5); байерит - 4,75 (10), 2,200 (10); анатаз TiO_2 - 3,50 (10), 1,865 (9), 1,693 (7), 1,438 (7), 1,268 (7); дистен $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ - 3,33 (8), 3,18(8), 1,378 (10); сфен $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ - 3,26 (10), 2,95 (9), 2,59 (10), 2,28(7), 1,693 (6), 1,636 (7), 1,486 (7), 1,413 (9).

Таблица 3

Физико-химические свойства материалов

Свойство	Пробы ДШ		КП
	1	2	
Фракция, мм			
+0,1	34,3	10,1	57,0
-0,1 +0,05	34,6	12,7	14,8
-0,05	31,1	77,2	28,2
Удельная поверхность внешняя, м²/кг	136	855	48
То же, полная	н.д.	16800	2300
Размер частиц, мкм	н.д.	0,06	0,38
Истинная плотность, г/см³	3,24	3,14	3,43
Насыпная плотность, г/см³	н.д.	0,75	1,9
НКВ	14,0	11,0	10,0
МКВ	22,2	20,0	28,9
Коэффициент К комкуемости	1,58	1,11	0,48

Примечание. Определения плотности и влагоемкости выполнены для сухих материалов, в том числе для КП - при ее измельчении до внешней удельной поверхности 200 м²/кг.

Библиографический список.

1. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Госгеолиздат, 1957. - т. 1. - 868 с.
2. Лотош В.Е. Процессы структурообразования и упрочнения в комкуемых металлургических шихтах с минеральными вяжущими. - Диссертация . . . докт. техн. наук. - Свердловск, 1991. - 517 с.
3. Витюгин В.М. Исследование процесса гранулирования окомкованием с учетом свойств комкуемых дисперсий. - Автореферат дис... докт. техн. наук. - Томск, 1975. - 45 с.
4. Лотош В.Е., Чесноков А.А Состав новообразований и механизм гидратации безобжиговых хромовых окатышей на портландцементной связке. - Компл. использ. минер. сырья, 1990. - № 4. - с. 34-37.
5. Лотош В.Е. Современное состояние теории гидратационного упрочнения безобжиговых композиций. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1994. - № 4. - с. 4-6.