

В.Е. Лотош., д.т.н., профессор

Вещественный состав и физико-химические свойства шламов прокатного производства

Методами химического, рентгенофазового анализов, дериватографии и другими определены минеральный состав материалов, их удельная внешняя и полная поверхности, гидравлическая активность, наименьшая и наибольшая капиллярные влагоемкости. Выполнен расчет среднего размера частиц шламов, составившего 0,30 мкм. Исходя из представлений о мономолекулярной адсорбции, оценена степень заполнения их поверхности гидроксидом кальция из насыщенных им раствором, составившая в двух пробах 79 и 96%. Основная особенность физико-химических свойств шламов с остаточной замасленностью заключается в высокой степени гидрофобности поверхности при сохраняющейся способности к адсорбции извести.

Данным сообщением заканчивается рассмотрение результатов исследования состава и свойств железосодержащих отходов крупного металлургического предприятия, начатое в работе [1, 2].

Изученные материалы были представлены шламами цеха прокатки широких балок (ПШБ) и двумя партиями шламов старых прокатных цехов (СПЦ) Нижнетагильского металлургического комбината. Количество масел в исходных пробах составило, мас%: ПШБ – 8, СПЦ 1 – 16, СПЦ 2 – 6,5. Пробы отражают практически возможный диапазон изменения содержания масел и химический состав шламов прокатных цехов (табл. 1). Перед исследованиями из проб керосином предварительно удалили основную часть масел.

Химико-минералогический состав материалов изучили методами рентгенографии и дериватографии соответственно на установке ДРОН-2 с железным катодом и на приборе ОД-102 (система Паулик, Паулик, Эрдей) в атмосфере гелия марки "ВЧ". Расшифровку рентгенограмм вели по данным [3]. Подробнее методическая часть работы изложена в [1, 2].

В соответствии с данными рентгенографии (табл. 2), в пробах обнаружены безводные оксиды железа, а также гидрогематит как продукт гидратации оксидов железа

при мокром улавливании шламов. Помимо железорудных материалов, гидратации подвергался и оксид алюминия с образованием байерита и гидраргиллита. Как известно [1, 2], процессы гидратации оксидов железа и алюминия имеют место также в шламах конвертерных и доменных производств. Специфику первоначального генезиса шламов прокатного производства отражает идентифицируемый в них кремний и продукт окисления его включений при высокотемпературной прокатке (хачколонт).

На дериватограмме проб (рисунок) основные эффекты связаны с убылью массы при температуре порядка 750-800°C, что обусловлено восстановлением оксидов железа остатками масел пробы. Незначительные эффекты на ДТГ-кривой пробы СПЦ 1 (рисунок, кривая 4В) при температурах 100, около 300 и 400°C свидетельствуют соответственно об удалении воды, разложении гидроксидов алюминия и гидрогематита.

Исследование физико-химических свойств (табл.3) по ранее изложенным методикам [1] выявили наибольшее содержание мелких фракций (кл.-0,05 мм свыше 90%) в изученных пробах в сравнении с пылью и шламами сталеплавильных и доменных производств [1, 2]. Отношение полной к внешней удельной поверхности оказалось при этом наименьшим (порядка четырех). Это свидетельствует о пониженной дефектности частиц прокатных шламов, образующихся при высокотемпературном окислении плотных структур металла. Размер частиц был рассчитан по выражению $r = \frac{3}{\rho \cdot s}$, где ρ – плотность, s – полная удельная поверхность частиц [1]. В прокатных шламах он оказался близким к определенному для пылей мартеновского и конвертерных производств [2].

Максимальная молекулярная и наименьшая капиллярная влагоемкости не были определены из-за несмачиваемости материалов как следствия их остаточной замасливаемости. Отсутствие данных по влагоемкости не позволило подсчитать коэффициенты комкуемости шламов.

Определение гидравлической активности проб ПШБ и СПЦ 1 по методике [4] показало, что она практически не отличается от установленной для колошниковой пыли [1] и в равновесных условиях составляет 0,4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от массы шламов.

По результатам определения гидравлической активности рассчитали степень θ заполнения известью поверхности шламов. Как и ранее [1, 2], для расчета использовали выражение $\theta = 100m/(m_0 \cdot s)$, где m – равновесное количество извести, поглощен-

ной материалом, m_0 – емкость монослоя по извести, равная $1,58 \text{ мг/м}^2$, s – полная удельная поверхность материала. Величина θ составила 76% для пробы ПБШ и 95% – для СПЦ 1, т.е. имеет место не более, мономолекулярная адсорбция извести шламами прокатного производства.

Сравнение результатов определения θ с данными исследования шламов сталеплавильного передела [2] показывает несколько меньшие значения адсорбции извести на шламах прокатного производства. Основная причина этого закладывается в остаточной замасленности последних, что определяет в них не только пониженные по отношению к извести адсорбционные свойства поверхности, но и весьма неудовлетворительные характеристики смачиваемости водой.

Высокая степень гидрофобности поверхности и сохраняющаяся способность адсорбировать известь определяют основные особенности физико-химических свойств замасленных шламов прокатного производства.

Одновременно результаты этой и работ [1, 2] указывают на чрезвычайно малые расчетные размеры частиц, не превышающих долей микрометра, что примерно на два порядка ниже их размеров, фиксируемых при определении их гранулометрического состава. Вместе с тем нами выявлено, что в ряде других случаев наблюдается весьма удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментально определенных размеров частиц. Однако рассмотрение этих достаточно парадоксальных результатов и обуславливающих их причин является предметом специального рассмотрения.

10 февраля 1997 г.

Таблица 2

Минералогический состав материалов
(по данным рентгенографии)

Проба шламов	Минерал
ПШБ	гематит Fe_2O_3 (все линии с интенсивностью от 10 до 2, т.е. 10-2; маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (то же, 10-7); магнетит Fe_3O_4 (10-2); вюстит FeO (10-1); гидрогематит $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10-4); байерит $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ - 4,8(10), 2,209(10); кремний Si - 3,1(10), 2,098(6), 1,892(10), 1,603(10), 1,352(8), 1,228(9), 1,105(9), 1,051(8); хачколонг SiO_2 - 4,03(10), 3,34(6), 2,78(4), 2,525(9), 2,03(4), 1,87(4), 1,695(4), 1,603(8), 1,517(6), 1,485(5), 1,43(8), 1,39(6), 1,338(5), 1,312(8), 1,281(5), 1,228(4), 1,92(8), 1,105(4), 1,0945(7).
СПЦ 1	гематит (10-1); маггемит (10-7); магнетит (10-3); вюстит (10-1); гидрогематит $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10-4); гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$ - 4,8(10), 2,468(8), 2,355(10), 2,14(6), 2,028(8), 1,97(8), 1,78(8), 1,763(8), 1,693(8), 1,453(9), 1,365(4), 1,214(4); дистен $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ - 1,915(8), 1,365(10); кремний - 1,888(10), 1,600(10); хачколонг - 4,01(10), 2,52(9), 1,60(8), 1,517(6), 1,453(8), 1,365(6), 1,312(8), 1,183(8), 1,0945(7).

Примечание: цифры в таблице - межплоскостные расстояния кристаллических решеток минералов (с коэффициентом 10^{-8} см), цифры в скобках - интенсивность дифракционных линий по десятибалльной шкале.

Таблица 3

Физико-химические свойства шламов

Свойство	ПШБ	СПЦ 1
Фракция (по рассеву), мм, %		
+0,05	10,0	0,1
-0,05	90,0	99,9
Удельная поверхность внешняя, м²/кг	706	760
То же, полная	2900	3000
Размер частиц расчетный, мкм	0,29	0,31
Истинная плотность, г/см³	3,51	3,24
Насыпная плотность, г/см³	н.д.	1,65

Библиографический список.

1.Лотош В.Е. Вещественный состав и физико-химические свойства колошниковой пыли и шламов доменного производства. – Изв. вузов. Черная металлургия (в печати).

2.Лотош В.Е. Вещественный состав и физико-химические свойства продуктов пылеулавливания сталеплавильного передела. – Изв. вузов. Черная металлургия (в печати).

3.Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Госгеоллиздат, 1957. – т 1. – 868 с.

4.Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 498 с.