

В.Е. Лотош

Вещественный состав и физико-химические свойства продуктов пылеулавливания сталеплавильного производства.

Методами химического, рентгенофазного анализов, дериватографии и другими определены минеральный состав материалов, их удельная внешняя и полная поверхности, гидравлическая активность, наименьшая и наибольшая капиллярная влагоемкости. Выполнен расчет среднего размера частиц мартеновской пыли (0,2 нм), конверторного шлама (0,36 нм) и его смеси с доменным шламом в соотношении по массе 1:1 (0,13 нм). Оценена степень заполнения их поверхности гидроксидом кальция из насыщенных им растворов, составившая для этих материалов соответственно 21,38 и 14%. Отмечена конкуренция процессов гидрофизации железорудных материалов и сорбции извести на их поверхности. Констатировано отсутствие принципиальных различий в химико-минералогическом составе и физико-химических свойствах дисперсных отходов доменного и сталеплавильного производств.

В данном сообщении на примере Нижнетагильского металлургического комбината (НТМК) продолжено рассмотрение результатов исследования состава и свойств железосодержащих отходов крупного металлургического предприятия, начатое в работе [1].

Изученные материалы (табл.1) были представлены мартеновской пылью (МП) сухой системы пылеулавливания, шламом конверторного производства (КШ) и шламом отделения утилизации шлама (ОУШ). Последний состоял из смеси КШ и доменного шлама (ДШ), взятых в соотношении 1:1 (по массе). Технология утилизации данной смеси реализована на НТМК в варианте совместного обезвоживания доменных и конвертерных шламов.

Химико-минералогический состав материалов исследован 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". Более подробно методическая часть работы изложена

в [1]. Расшифровку рентгенограмм вели по данным [2]. Все диагностируемые при этом соединения имели хотя бы одну аналитическую (свободную от рефракций других индивидуальных веществ) линию, за исключением особо оговоренных случаев. В частности, без аналитических линий в пробах шламов ОУШ и конверторного допущено наличие гидрогематита, так как на соответствующих рентгенограммах имеются его вероятные линии с интенсивностью 10-4, а наличие связанных форм влаги в этих материалах подтверждается данными дериватографии (рис.1). На рентгенограмме МП не выявлено аналитической линии сфалерита, однако наличие в пробе серы, не идентифицируемой более ни с какими другими соединениями, позволило допустить присутствие этого минерала.

В соответствии с данными дериватографии (табл.2), во всех пробах обнаружены безводные оксиды железа. В конверторном шламе и шламе ОУШ дополнительно выявлен гидрогематит как продукт гидратации рудной части этих материалов. Кроме того, определены гидратные соединения алюминия. Их можно отнести к примесным в исходных шихтовых материалах (байерит и каолинит мартеновской пыли, байерит шлама ОУШ) и к продуктам гидратации в системе мокрого пылеулавливания (аноксит шлама ОУШ и гидрагиллит конверторного шлама).

Цинк в техногенных продуктах присутствует в различных формах. В мартеновской пыли выявлены его оксид и сульфид, как и для свинца. В шламе ОУШ он находится в сульфатной (госларит) и карбонатной (смитсонит) формах. В этом же материале и конверторном шламе карбонаты представлены и другими соединениями (кальцит, марганцовистый кальцит и несквегонит шлама ОУШ, марганцовистый кальцит и магнезит КШ). Карбонизация шлама ОУШ может быть связана с его обработкой в сушильном барабане топочными газами с повышенным содержанием диоксида углерода. Другие минеральные образования в пробах, по-видимому, имеют примесный характер, отражают генезис

первичных материалов и специфику технологических процессов, в которых образованы конкретные техногенные продукты.

По данным дериватографических исследований (рис.1), в пробе мартеповской пыли наблюдается потеря массы в основном при температурах до 300°C, сопровождаемая рядом относительно небольших термоэффектов, более четко выраженных на ДТГ-кривой (100, 150, 210, 270, 300, 360°C). Природа их требует дополнительных исследований, но в качестве рабочей гипотезы можно принять, что они отражают удаление свободной влаги, воды гелевой составляющей, каолинита и байерита (эффекты до 300°C), а также термодесорбцию CO₂ с эффектами при 150 и 360°C [3]. Эффекты в области 700-800°C обусловлены восстановлением оксидов железа углеродом пробы.

При нагревании шлама ОУШ наблюдали непрерывную убыль массы, начиная с 50°C, которая резко усиливается при 600°C и более. Убыль массы сопровождается ярко выраженным дефектом ДТГ (и менее явно - ДТА) при 100 и 800°C. Наиболее вероятно, что при температуре до 600°C из пробы в основном удаляется вода цеолитного типа и диоксид углерода (физ- и хемосорбированный), а при более высоких температурах преимущественно развивается процесс восстановления оксидов железа углеродом навески.

К сожалению, в стандартных для всех техногенных продуктов НТМК условий съемки не удалось получить качественную дериватограмму конвертерного шлама.

Результаты исследования физико-химических свойств проб (табл.3) по ранее изложенным методикам [1] выявили относительно небольшие различия в величинах полной удельной поверхности материалов, не превышающие 3 раз. Более значительная разница во внешней удельной поверхности (свыше 7 раз) объясняется тем, что КШ и шлам ОУШ после обезвоживания подвергаются сушке. Это приводит к резкому снижению внешней удельной поверхности данных

проб. Расчетный размер r частиц, определенный по формуле $r = \frac{3}{\rho \cdot s}$, где ρ - плотность, s - полная удельная поверхность [1], составил 0,13-0,36 мкм.

Малый размер частиц обусловил высокую дефектность их структуры, проявившуюся в более высоких, чем у железорудных концентратов полнокристаллического строения, значениях наименьшей капиллярной влагоемкости (НКВ), представляемой обычно адсорбированными формами влаги. Следствием явились высокие коэффициенты K комкуемости, определенные по выражению [4] $K = (\text{НКВ} - \text{МГ}) / (\text{МКВ} - \text{МГ})$, где максимальная гигроскопическая влагоемкость МГ принята равной 1,0%. По величине K (1,49-1,77) материалы по классификации М.В. Витюгина относятся к числу самопроизвольно комкующихся.

Определение гидравлической активности по методике [5] выявило, что она уменьшается в ряду МП - шлам ОУШ - КШ, т.е. является наибольшей для негидратированного материала (рис. 2).

Степень θ (в %) заполнения адсорбированной известью поверхности материала по результатам определения гидравлической активности (после достижения равновесия между насыщенным раствором гидроксида кальция и техногенными продуктами) рассчитана, как и ранее [1], по выражению $\theta = 100m / (m_0s)$, где m - равновесное количество извести, поглощенной материалом, m_0 - емкость монослоя по извести, равная $1,58 \text{ мг/м}^2$, s - полная удельная поверхность техногенного материала. Величина θ составила, %: 250 (для МП), 165 (КШ) и 105 (шлам ОУШ), т.е. имеет место полное заполнение поверхности техногенных материалов известью и в некоторых случаях ее полимолекулярная адсорбция слоем в 1,5-2,5 кристаллографических решеток.

В целом, не обнаружено симбатности между удельной поверхностью и гидравлической активностью материалов, что наблюдается у продуктов сходного генезиса [6]. Гидравлическая активность является функцией, по крайней мере, удельной поверхности и ее физико-химической природы. С одной стороны, в соответствии с концептуальной феноменологической моделью физико-химических

превращений и структурообразования в комкуемых металлургических шихтах с минеральными вяжущими [7], существенную роль в увеличении степени поглощения извести из раствора играет ориентационно-размерное соответствие ее и железорудных материалов. Последние выполняют роль активных центров (подложки). С другой стороны, в материалах, прошедших водную обработку (шлам ОУШ, КШ) получают развитие процессы гидрофилизации поверхности с гидратацией оксидов железа и с образованием, в частности, гидрогоматита.

Можно полагать, что имеет место конкуренция процессов гидрофилизации оксидов железа и сорбции извести на одних и тех же, наиболее активных, участках поверхности. При этом увеличение дисперсности повышает гидравлическую активность последней, но в меньшей степени, чем снижается относительная гидравлическая активность материала (степень заполнения известью поверхности). Таким образом, повышение дисперсности в относительно большей степени увеличивает гидрофильность материала, нежели его гидравлическую активность. Изложенной подтверждается тем, что шлам ОУШ, по данным рис. 2, имеет гидравлическую активность порядка 1,2% против 0,7% у менее дисперсного КШ, но степень заполнения поверхности последнего известью выше (165% при 105% у шлама ОУШ).

Наибольшая гидравлическая активность и степень заполнения известью поверхности мартеновской пыли, улавливаемой сухим способом и занимающей промежуточное положение между шламом ОУШ и КШ по дисперсности, объясняется отсутствием в ее первоначальном составе конкурирующих гидрофильных участков поверхности.

В целом, изложенные здесь и выполненные ранее исследования [1] показывают, что не выявлено принципиальных различий в химико-минералогическом составе и физико-химических свойствах дисперсных отходов доменного и сталеплавильного производств.

12.01.1997

Лотош Валерий Ефимович, д.т.н., профессор

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 _{сульфа} г	C _{общ}	C _{ТВ}	ПМПП	TiO ₂
Маргеновская пыль	52,6	0,5	0,83	0,69	0,20	2,42	0,15	4,07	2,33	2,12	0,88	0,16	2,43	0,24
Конверторный шлак	56,3	5,8	4,6	4,6	1,48	3,3	н.д.	0,4	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
Шлак ОУШ	51,3	5,09	8,75	7,55	2,45	1,03	0,17	3,0	0,44	0,44	2,14	1,26	5,4	н.д.

Таблица 2

Минералогический состав материалов
(по данным рентгенографии)

Проба	Минерал
Мартеновская пыль	гематит Fe_2O_3 (все линии с интенсивностью от 10 до 2, т.е. 10-1; маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (то же, 10-7); магнетит Fe_3O_4 (10-3); вюстит FeO (10-2), литаргит PbO 3,11(10), 2,82(8), 1,98(6), 1,675 (8), 1,537(6), 1,408(3), 1,277(3), 1,26(3), 1,218(4), 1,199(3); цинкит ZnO - 2,775(9), 2,45(10), 1,885(8), 1,628(10), 1,50(10), 1,385(10), 1,098(8); сфалерит ZnS - 3,11(10), 2,03(4), 1,885(9), 1,628(8), 1,26(4), 1,098(5); галенит PbS - 2,95(10), 2,09(10), 1,775(9), 1,324(10); гейлюсит $\text{CaCO}_3\cdot\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 6,43(10), 3,215(8), 2,69(8); байерит $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ - 4,32(10), 3,215(4), 2,20(10), 1,732(7), 1,385(3); сфен $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ - 3,25(10); флюорит CaF_2 - 3,14(7), 1,932(10), 1,628(7), 1,26(5), 1,119(7), 1,047(5); андалузит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ - 4,5(10), 2,775(9), 2,245(9), 2,17(10), 1,468(10); каолинит $\text{Al}_2[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ - 3,56(10), 2,30(9), 1,675(8); шпинель искусственная $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2,41(9), 1,993(9), 1,417(10), 1,218(8), 1,047(9).
Конверторный шлам	гематит (10-1); маггемит (10-7); магнетит (10-3); вюстит (10-4); гидрогематит $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10-4); железо металлическое - 2,027(9), 1,164(10); марганцовистый кальцит $(\text{Ca},\text{Mn})\text{CO}_3$ - 3,02(10), 2,24(5), 1,889(6), 1,838(8), 1,518(4), 1,413(4), 1,143(4); магнезит MgCO_3 - 2,71(10), 2,48(5), 2,095(9), 1,93(6), 1,695(10), 1,484(5), 1,413(5), 1,354(6), 1,338(7), 1,057(8), 1,051(5); дистен $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ - 3,14(8), 1,93(8), 1,385(10); гидраргиллит $\text{Al}[\text{OH}]_3$ - 4,8(10), 3,365(10), 2,027(8), 1,98(8), 1,78(8), 1,695(8), 1,453(9).
Шлам ОУШ	гематит (10-1); маггемит (10-7); магнетит (10-4); вюстит 1,519(8); гидрогематит 7,2(9), 3,26(10), 2,52(10), 2,282(9), 1,697(10); госларит $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 4,24 (10), 2,86 (5), 2,203 (6), 2,075 (5); смитсонит ZnCO_3 - 2,775(10), 1,714(10), 1,91(8), 1,07(9); кальцит CaCO_3 - 3,025(10), 2,282(6), 2,097(7), 1,867(9), 1,606(6), 1,519(6), 1,442(5), 1,142(6), 1,04(10); марганцовистый кальцит - 3,025(10), 2,097(5), 1,917(8), 1,867(7), 1,606(3), 1,519(4), 1,442(3), 1,312(2), 1,229(2), 1,191(2), 1,142(3), 1,04(5); несквегонит $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 3,82(9), 2,59(7), 2,52(7), 1,917(7), 1,78(6), 1,714(4), 1,442(4); байерит - 4,72 (10), 2,203 (10); аноксит $\text{Al}_{1-2}[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ - 4,59(10); дистен $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ - 3,335(8), 3,18(8), 2,96(4), 1,917(8), 1,818(4), 1,763(4), 1,375(10).

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

Таблица 3

Физико-химические свойства материалов

Свойство	МП	КШ	Шлам ОУШ
Фракция (по рассеву), мм, %			
+0,1	4,9	50,8	29,0
-0,1 +0,05	39,9	37,9	24,0
-0,05	55,2	11,3	47,0
Удельная поверхность внешняя, м²/кг	895	122	201
То же, полная	4800	2500	7200
Размер частиц расчетный, мкм	0,20	0,36	0,13
Истинная плотность, г/см³	3,19	3,31	3,28
Насыпная плотность, г/см³	1,81	н.д.	1,50
НКВ	12	14	14
МКВ	18,2	22,4	22,7
Коэффициент К комкуемости	1,77	1,55	1,49

Примечание. Определения плотности и влагоемкости выполнены для сухих материалов.

Библиографический список

1. Лотош В.Е. Вещественный состав и физико-химические свойства колошниковой пыли и шламов доменного производства. Изв. вузов. Черная металлургия, 1997 (в печати)
2. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель материалов. -М.: Госгеолиздат, 1957. - Т1. - 868 с.
3. Морозов А.В., Устюжанин П.Ф., Лукьянова Е.Д. Термодесорбционное исследование дисперсии оксидов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Материалы 3 науч. конф. молодых ученых ин-та хим. поверхности АН УССР. - Киев:1990.
4. Витюгин В.М. Исследование процесса гранулирования окомкованием с учетом свойств комкуемых дисперсий. - Автореферат дис... докт. техн. наук. - Томск, 1975. - 45 с.
5. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1973. - 498 с.
6. Лотош В.Е. Процессы структурообразования и упрочнения в комкуемых металлургических шихтах с минеральными вяжущими. - Диссертация . . . докт. техн. наук. - Свердловск, 1991. - 517 с.
7. Лотош В.Е. Современное состояние теории гидратационного упрочнения безобжиговых композиций. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1994. - № 4. - с.4-6.