

**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 гидрофилизации 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 CO<sub>2</sub> 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 подвергают 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  $\rho$  - 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  $\text{МГ}$  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  $\theta$  (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  $\theta$  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, гидрогоematита.

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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zn	S <sub>общ</sub>	S <sub>сульфа</sub> г	C <sub>общ</sub>	C <sub>ТВ</sub>	ПМПП	TiO <sub>2</sub>
Маргеновская пыль	<b>52,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,83</b>	<b>0,69</b>	<b>0,20</b>	<b>2,42</b>	<b>0,15</b>	<b>4,07</b>	<b>2,33</b>	<b>2,12</b>	<b>0,88</b>	<b>0,16</b>	<b>2,43</b>	<b>0,24</b>
Конверторный шлак	<b>56,3</b>	<b>5,8</b>	<b>4,6</b>	<b>4,6</b>	<b>1,48</b>	<b>3,3</b>	<b>н.д.</b>	<b>0,4</b>	<b>н.д.</b>	<b>н.д.</b>	<b>н.д.</b>	<b>н.д.</b>	<b>н.д.</b>	<b>н.д.</b>
Шлак ОУШ	<b>51,3</b>	<b>5,09</b>	<b>8,75</b>	<b>7,55</b>	<b>2,45</b>	<b>1,03</b>	<b>0,17</b>	<b>3,0</b>	<b>0,44</b>	<b>0,44</b>	<b>2,14</b>	<b>1,26</b>	<b>5,4</b>	<b>н.д.</b>

Таблица 2

Минералогический состав материалов  
( по данным рентгенографии )

Проба	Минерал
Мартеновская пыль	гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (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 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (10-3); вюстит $\text{FeO}$ (10-2), литаргит $\text{PbO}$ 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 $\text{ZnO}$ - 2,775(9), 2,45(10), 1,885(8), 1,628(10), 1,50(10), 1,385(10), 1,098(8); сфалерит $\text{ZnS}$ - 3,11(10), 2,03(4), 1,885(9), 1,628(8), 1,26(4), 1,098(5); галенит $\text{PbS}$ - 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 $\text{CaF}_2$ - 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 $\text{MgCO}_3$ - 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 $\text{ZnCO}_3$ - 2,775(10), 1,714(10), 1,91(8), 1,07(9); кальцит $\text{CaCO}_3$ - 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
<b>Фракция (по рассеву), мм, %</b>			
+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
<b>Удельная поверхность внешняя, м<sup>2</sup>/кг</b>	895	122	201
<b>То же, полная</b>	4800	2500	7200
<b>Размер частиц расчетный, мкм</b>	0,20	0,36	0,13
<b>Истинная плотность, г/см<sup>3</sup></b>	3,19	3,31	3,28
<b>Насыпная плотность, г/см<sup>3</sup></b>	1,81	н.д.	1,50
<b>НКВ</b>	12	14	14
<b>МКВ</b>	18,2	22,4	22,7
<b>Коэффициент К комкуемости</b>	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 ко-лошниковой пыли и шламов доменного производства. Изв. вузов. Черная ме-таллургия, 1997 (в печати)
- 2.Михеев В.И. Рентгенометрический определитель материалов. -М.: Гос-геолиздат, 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 вяжу-щих материалов. - М.: Высшая школа, 1973. - 498 с.
- 6.Лотош В.Е. Процессы структурообразования и упрочнения в комкуе-мых металлургических шихтах с минеральными вяжущими. - Диссертация . . . докт. техн. наук. - Свердловск, 1991. - 517 с.
- 7.Лотош В.Е. Современное состояние теории гидратационного упрочне-ния безобжиговых композиций. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1994. - № 4. - с.4-6.