

УДК 622.7

В.П. КРАВЧЕНКО, канд. техн. наук, **О.В. ТАРАНИНА**

(Украина, Мариуполь, Государственное ВУЗ "ПДТУ"),

В.Ф. ГАНКЕВИЧ, канд. техн. наук

(Украина, Днепр, Государственное ВУЗ "Национальный горный университет")

СПОСОБ ЭФФЕКТИВНОГО ДИСПЕРСНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Введение

Техногенная направленность развития человеческой цивилизации наряду со значительными успехами в разных отраслях производства имеет и отрицательную сторону – вредное воздействие на окружающую среду отходов промышленного производства, что в основном характерно для промышленно развитых государств, экономика которых основывается на добыче и переработке природных ресурсов.

Одним из значительных техногенных загрязнителей окружающей среды и, в то же время – потенциальными источниками ценного металлосодержащего сырья, отходами производства, занимающими значительные площади землепользования и водных источников, являются металлургические шлаки. Максимально полная и безотходная переработка металлургических шлаков является на сегодняшний день крайне актуальной задачей.

Среди металлургических шлаков в количественном соотношении преобладают доменные шлаки, которые являются отходами производства чугуна в доменной печи. На долю доменных (первичных) шлаков приходится более 70% количества шлаков, получаемых в металлургическом производстве, а увеличение производства чугуна вызывает неизбежный рост выпуска доменных шлаков, составляющих около 45-60% от массы выпуска чугуна [1].

Степень переработки и использования шлаков, как одного из самых объемных отходов металлургического производства, колеблется в разных странах от 50 до 100% в зависимости от технологического уровня оснащенности их производств [2].

Необходимость рассматривать шлаки как один из основных видов продукции доменного производства обусловлена тем, что металлургические шлаки по своим физико-механическим свойствам не только не уступают, но и в ряде случаев превосходят заменяемые ими природные материалы. Так как шлаки образуются из пустой породы железорудных материалов, флюсов, золы, топлива, а также продуктов окисления металла и примесей, суммарное содержание оксидов кальция, железа и кремния в шлаках достигает 75% [3]. Это предопределяет широкие перспективы переработки и использования металлургических шлаков как для получения строительных материалов, так и вторичных шлаковых структур металлургического применения (например – для электрошлакового переплава).

Известно, также, что металлургические, в частности – доменные граншлаки, представляют собой сложные оксидные соединения, которые могут рассматриваться как системы с потенциальными вяжущими свойствами, что обуславливает их гидравлическую активность (свойство затвердевать в присутствии воды) [4].

С целью повышения активности доменные граншлаки подвергают измельчению в барабанных (шаровых) мельницах, и получают тонкогранулированные шлаки (ТГШ). Но это не обеспечивает значительного повышения их активности, так как заметно повысить дисперсность граншлаков до величины активности цемента с помощью измельчения в традиционной шаровой мельнице не удастся. Поэтому ТГШ используют лишь как добавки к цементу в качестве наполнителя или совместно с клинкером для получения шлакопортландцементов (ШПЦ).

Анализ факторов, влияющих на активность шлаков, показал [4-9], что рациональным методом повышения их гидравлической активности может служить их тонкое измельчение в режиме жесткого импульсного нагружения, когда частицы не только измельчаются, но при этом обеспечивается также активация их поверхностных атомов, способствующая существенному повышению гидравлической активности получаемого в результате диспергирования вяжущего вещества.

В связи с этим, целью настоящей работы является оценка возможности использования струйного помола для получения высокодисперсных систем из доменных шлаков для повышения гидравлической активности получаемых вяжущих материалов.

Материалы и методики исследования

Реакционная активность вяжущих материалов из доменных шлаков в значительной степени характеризуется значением гидравлического модуля, величина которого зависит от химического состава материала и определяется из зависимости [4, 5]:

$$m = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,7 \dots 2,4. \quad (1)$$

Формула (1) характеризует гидравлическое вяжущее вещество (портландцемент), которое должно содержать не менее 1,7 и не более 2,4 весовых частей извести (CaO) на 1 весовую часть суммы ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Особенности технологии получения гранулированного шлака, связанные с быстрым охлаждением больших масс расплава, определили его ведущее положение среди других шлаковых материалов. Высокая активность свежих граншлаков обусловлена также тем, что из-за быстрого охлаждения шлака в нем аккумулируется тепловая энергия, которая высвобождается под воздействием соответствующих активаторов при реакции гидратации [4]. В результате быстрого охлаждения при грануляции шлаковых расплавов происходит формирование

Підготовчі процеси збагачення

мелкозернистой структуры, находящейся, главным образом, в стеклообразном (аморфном) состоянии и содержащей около 10-15% непрозрачных частиц, не имеющих аморфной структуры (рис. 1, а).

При длительном хранении на открытом воздухе граншлаки, аморфно структурированные в процессе грануляции, подвергаются реструктуризации, распаду под воздействием атмосферы (вода, углекислый газ). При этом в структуре материала старого отвального граншлака значительно увеличивается число темных расстеклованных частиц, не имеющих аморфной структуры (рис. 1, б). По этой причине активность отвальных шлаков меньше, чем свежих граншлаков.

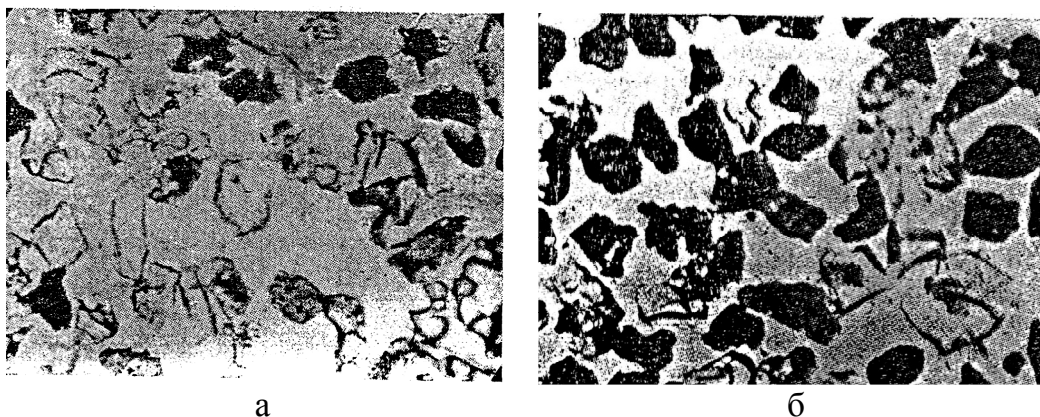


Рис. 1. Структура свежего гранулированного (а) и отвального (б) шлака (×50) [3]

В качестве исходных материалов для исследования использовались доменные шлаки ПАО "ММК им. Ильича" (г. Мариуполь), состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав доменного шлака ПАО "ММК им. Ильича"								
Содержание фаз, %								
SiO ₂	S	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	FeO	K ₂ O	Na ₂ O
39,38	1,42	4,80	6,10	0,28	47,68	1,02	0,50	0,60

Приведенные в табл. 1 данные по составу доменного шлака позволили оценить его активность по параметру гидравлического модуля m , величина которого составляет для исследуемого шлака около 1,03, то есть – не достигает даже нижнего предела ($m = 1,7$) гидравлического модуля для портландцементного клинкера (см. зависимость (1)). Это означает, что доменный шлак в исходном состоянии по критерию своего химического состава значительно менее активен, чем клинкер.

Следует, однако, принимать во внимание, что активность доменных шлаков, оцененная только гидравлическим модулем, не может быть единственным и определяющим фактором активности шлаков. С целью повышения активно-

сти шлаков проводили их измельчение размолом в шаровой мельнице или с применением механоактивации в струйной противоточной мельнице УСИ-20 [10], принципиальная схема которой представлена на рис. 2. Средняя величина производительности установки при давлении энергоносителя (воздуха) $P = 0,4$ МПа и частоте вращения ротора классификатора $n = 2500$ мин⁻¹ составила $Q = 4,88$ кг/ч, удельный расход энергоносителя составил $g = 18,48$ м³/кг. Согласно проведенным исследованиям производительность установки и удельный расход энергоносителя изменяются в зависимости от дисперсности измельченного граншлака. Согласно расчетам, для промышленной струйной установки производительностью 1000, 2000 кг/ч удельный расход энергоносителя составляет соответственно 1,5-2,9 и 1,3-1,5 м³/кг, рекомендуемая производительность компрессора для этих установок $Q_k = 3500$ м³/ч.

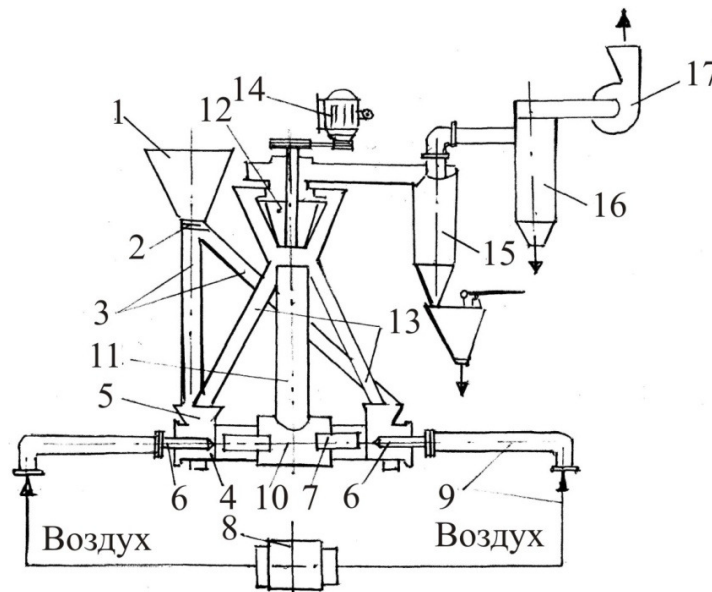


Рис. 2. Схема противоточной струйной мельницы:

- 1 – загрузочный бункер; 2 – дозатор-питатель, осуществляющий подачу исходного материала по трубам 3; 4, 6 – помольные инжекторы с соплами;
- 5 – приемник материала; 7 – разгонные трубки; 8 – компрессор сжатого воздуха;
- 9 – трубопроводы; 10 – помольная камера; 11 – патрубок пылеуноса;
- 12 – сепаратор (классификатор); 13 – трубы для возврата крупных фракций порошка;
- 14 – электродвигатель ротора классификатора 12; 15 – циклон;
- 16 – фильтр для очистки сжатого воздуха; 17 – вытяжной вентилятор

Принцип работы измельчительной установки состоит в разгоне измельчаемых частиц и их соударениях во встречных воздушных струях, истекающих из сопла со звуковой (или сверхзвуковой) скоростью. Режимы измельчения отличаются от известных скоростью измельчения на 1-2 порядка более высокой, чем в традиционных измельчителях. В результате достигаются эффективное измельчение и изменение свойств порошков.

Підготовчі процеси збагачення

Определение гранулометрического состава различных фракций доменного шлака проводили как с использованием метода ситового анализа, так и анализа на многоканальном анализаторе "Multisizer-3", позволяющем одновременно определять количество и размеры частиц гомогенной суспензии в проводящей жидкости.

Исследование основных гранулометрических характеристик проводили для следующих объектов:

- исходный гранулированный доменный шлак;
- тонкогранулированный шлак (ТГШ) – продукт шарового помола исходного шлака;
- продукт пневмоструйного измельчения (ПСМ-шлак).

Измерение удельной поверхности проводилось на приборе Товара Т-3.

Гидравлическую активность получаемых порошков определяли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 по прочности на сжатие стандартных образцов, изготовленных из цементно-песчаного раствора состава 1:3 нормальной консистенции после необходимого срока твердения (28 суток).

Результаты исследований и обсуждение результатов

При помоле исходного граншлака последовательно в шаровой (барabanной) мельнице и струйной установке граншлак из группы крупных фракций переходит в группу тонких (ТГШ) и очень тонких фракций (ПСМ-шлак).

Изменение гранулометрического состава шлаков при последовательном их измельчении показано на рис. 3 и 4 в виде гистограмм распределения частиц по классам крупности.

Ситовый анализ исходного шлака показал (рис. 3, а), что последний содержит более 76% частиц крупнее 300 мкм, а частицы крупнее 500 мкм составляли более 40%, тогда как частицы тонкой фракции (-63 мкм) – только 0,7% общей массы пробы. Максимальное содержание частиц исходного шлака относится к области крупных фракций (500÷800 мкм).

Шаровой помол исходного шлака привел к заметному увеличению содержания мелких фракций (рис. 3, б). Так, доля фракции -63 мкм увеличилось до более чем 13%, а суммарное содержание частиц фракции -100 мкм составило около 40% против 3,5% в исходном шлаке.

Следует, однако, отметить, что полученный продукт ТГШ после помола в шаровой мельнице имеет гранулометрический состав с широким разбросом частиц по классам крупности, где наряду с ~40% фракции мельче 100 мкм, содержится значительное количество (около 30%) относительно крупных частиц с размером 150÷300 мкм.

Применение струйного измельчения шлаков существенно изменило картину гранулометрического состава порошков (рис. 4). Проведенный на анализаторе Multisizer-3 анализ распределения частиц по крупности показал, что после такого помола ПСМ-шлаки имеют относительно монодисперсный гранулометрический состав с содержанием фракций в размерном интервале 0÷10 мкм более 87%.

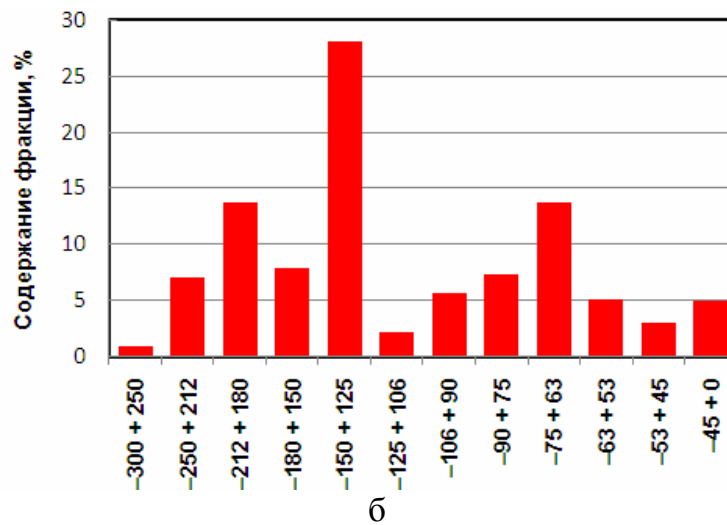
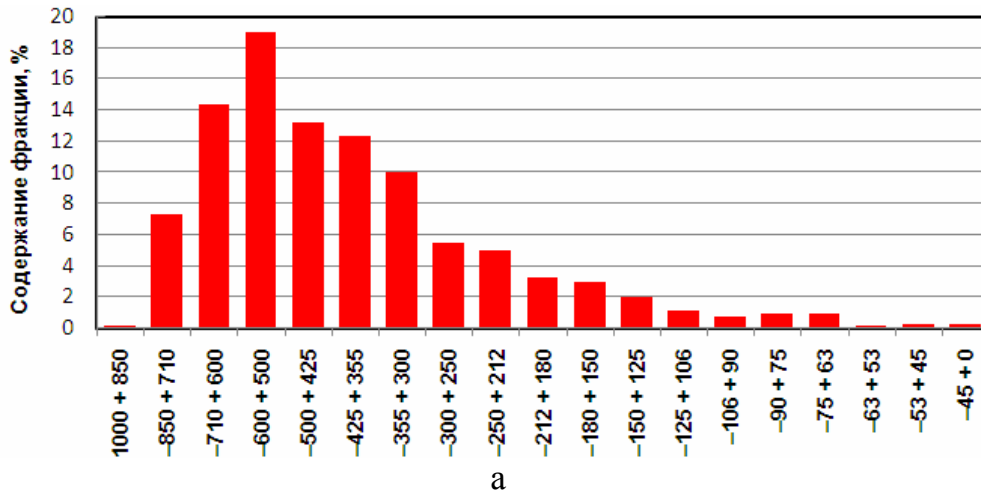


Рис. 3. Фракционный состав исходного шлака (а) и порошка, полученного после помола в шаровой мельнице (б) (ситовый анализ)

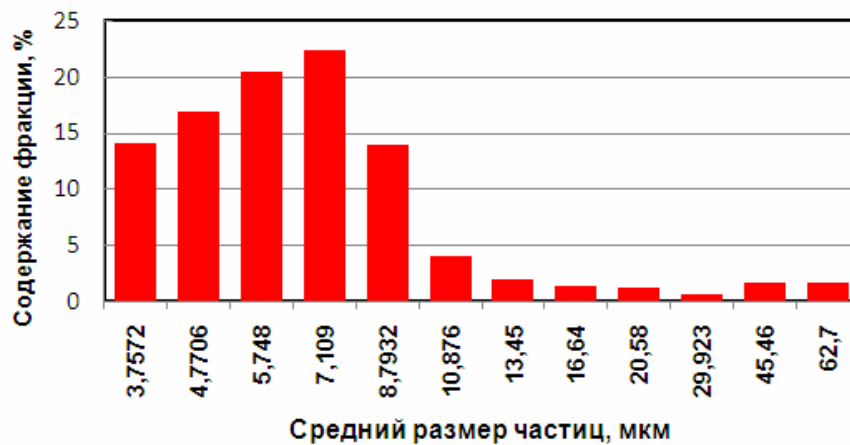


Рис. 4. Фракционный состав порошка, полученного после помола в струйной мельнице (анализатор Multisizer-3)

Підготовчі процеси збагачення

Значительное повышение дисперсности доменных шлаков в результате струйного помола, очевидно, должно привести к повышению поверхностной активности (реакционной способности) вследствие резкого увеличения удельной поверхности порошка, что способствует повышению его вяжущих свойств [6-9].

Результаты оценки удельной поверхности порошков после каждой стадии обработки показали, что значение S для фракции -45 мкм, отсеянной из исходного шлака, составляет около $0,25 \text{ м}^2/\text{г}$, после размолла в шаровой мельнице – $0,32 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как обработка в струйной мельнице приводит к заметному увеличению параметра удельной поверхности до $0,82 \text{ м}^2/\text{г}$.

Эта закономерность подтверждается и данными рис. 5, из которых следует, что уменьшение среднего размера частиц фракции порошка с 95 до 5 мкм приводит к увеличению его удельной поверхности с $0,25$ до $0,87 \text{ м}^2/\text{г}$, и сопровождается резким повышением активности (прочности образцов, полученных с использованием этих связующих) с 5 до 30 МПа.

Оценка зависимостей экспериментальных значений удельной поверхности S ($\text{м}^2/\text{г}$) и активности σ (МПа) порошка, полученного размоллом доменных шлаков, от среднего размера частиц d_{cp} (мкм) соответствующей фракции показала, что они достаточно точно описывается уравнениями регрессии типа:

$$S = 0,102 + 5,46 / d_{cp}, \quad (2)$$

$$\sigma = 95 / \sqrt[3]{d_{cp}} - 16,8. \quad (3)$$

Подставив значение d_{cp} из (2) в уравнение (3), можно получить зависимость гидравлической активности порошка от величины его удельной поверхности:

$$\sigma = 95 / \sqrt[3]{5,46 / (S - 0,102)} - 16,8. \quad (4)$$

Полученные зависимости (2)-(4) применимы для аналитической оценки значений удельной поверхности и активности по величине d_{cp} частиц измельченных доменных шлаков и могут быть рекомендованы для практического применения в соответствующих прогнозных расчетах.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 5, показывает, что активность порошка на уровне $\sigma = 30$ МПа и более обеспечивают шлаки со средним размером частиц до 12 мкм и удельной поверхностью S равной $0,6 \div 0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ (заштрихованная зона I). При этом содержание частиц такой фракции в порошке после струйного помола превышает 85% (рис. 4).

Повышение прочностных характеристик вяжущих составов на основе доменных шлаков может быть обеспечено за счет добавления в шихту некоторого количества портландцемента (ПЦ). Как показали наши исследования, при до-

бавках к тонкодисперсным ПСМ-шлакам 15-20% ПЦ образцы обеспечивали прочность на уровне 40÷43 МПа (рис. 6), что соответствует прочностным характеристикам портландцемента М400.

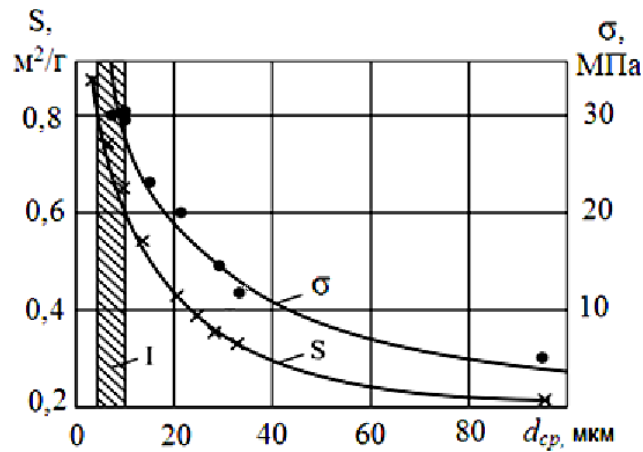


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности S и активности шлаков σ от среднего размера частиц d_{cp} .

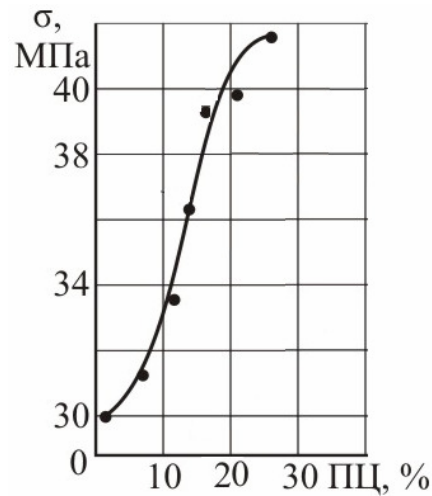


Рис. 6. Зависимость прочности образцов на основе измельченного шлака от массовой доли портландцемента в шихте на основе шлака струйного помола

Выводы

Таким образом, представленные выше данные позволяют сделать вывод, что применение технологии пневмоструйного помола при обработке доменного шлака обеспечивает получение высокодисперсных порошков, имеющих свойства бесклинкерного вяжущего материала, который можно рекомендовать для использования как самостоятельного вяжущего в кладочных растворах, при производстве кирпичей, шлакоблоков, низкомарочных бетонов, а также в смеси с 15-20% портландцемента – как заменитель цемента марки не менее М400.

Підготовчі процеси збагачення

Установлено, что уменьшение среднего размера частиц фракции порошка приводит к увеличению его удельной поверхности и сопровождается резким повышением гидравлической активности, а значит, прочности образцов, полученных с использованием этих соединений.

Список литературы

1. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М.И. Панфилов, Я.Ш. Школьник, Н.В. Оринский и др. – М.: Металлургия, 1987. – 237 с.
2. Ягодкин Г.Л., Третьяков Л.Г. Химическая технология и охрана окружающей среды. – М.: Знание, 1984. – 63 с.
3. Довгопол В.И. Использование шлаков черной металлургии. – М.: Металлургия, 1978. – 106 с.
4. Кравченко В.П., Струтинский В.А. Гидравлическая активность доменных шлаков // Сталь. – 2007. – №1. – С. 94-95.
5. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение АН СССР, 1986. – 305 с.
6. Дешко Ю.М., Креймер М.Б., Крыхтин Г.С. Измельчение материалов в цементной промышленности. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1966. – 271 с.
7. Егурнов А.И., Горобец Л.Ж., Гаевой В.В. Оценка механоактивации при струйном измельчении // Вестник НГУ "ХПИ". – 2003. – Вып. 17. – С. 111-117.
8. Сафонов В.В., Горобец Л.Ж. Исследование природы и характеристики механоактивации измельченных материалов // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2002. – Вып. 21. – С. 106-110.
9. Кравченко В.П. Высокоактивные вяжущие материалы из доменных шлаков и способы их получения // Научн. техн. сб. НГУ. – 2011. – Вып. 4. – С. 20-27.
10. А.с. 294641 (СССР), МПК6 ВО2С19/06. Струйная мельница для тонкого измельчения / В.И. Горобец, Л.Ж. Горобец, А.А. Иванов, В.П. Корнеев. – Опубл. 01.01.1971, Бюл. № 17.

© Кравченко В.П., Тараніна О.В., Ганкевич В.Ф., 2017

Надійшла до редколегії 20.04.2017 р.

Рекомендовано до публікації д.т.н. В.П. Надутим