

УДК 669.162.275.2

В.П. КРАВЧЕНКО, канд. техн. наук
(Украина, Мариуполь, ПАО "ММК им. Ильича")**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
ПЦ КЛИНКЕРА ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

Введение. Общеизвестно, что наш глобальный мир, развиваясь в техногенном направлении, достиг значительных успехов в разных отраслях производства благодаря использованию результатов научно-технических исследований, открытий, технологических разработок.

Но техногенная направленность развития человечества имеет и отрицательную сторону: вредное воздействие на окружающую среду отходами производства, что в основном характеризует промышленно развитые государства, экономика которых основывается на добыче и переработке природных ресурсов и их расточительном использовании.

Одним из значительных техногенных загрязнителей окружающей среды являются металлургические предприятия: выбросы в атмосферу серосодержащих и углекислых газов, загрязнение значительных площадей отходами производства – шлаками, которые загрязняют так же и водные источники. Среди металлургических шлаков преобладают доменные шлаки, являющиеся побочным продуктом – отходом производства чугуна в доменных печах. Увеличение производства чугуна вызывает неизбежный рост выпуска доменных шлаков, в сравнении составляющих 45-60% от выпуска чугуна [1]. На долю доменных шлаков приходится более 70% от общего количества шлаков, получаемых в металлургическом производстве.

Накопление металлургических шлаков за последние годы (например, в Украине в отвалах более 2 млрд т.) [1, 2] породило ряд сложных экологических проблем, привело к значительному изъятию из землепользования ценных сельскохозяйственных угодий и нарастанию ущерба государственной экономике.

Все это резко повышает актуальность проблемы полной переработки металлургических шлаков, рационального использования получаемых продуктов и перехода на безотходные технологические схемы металлургического производства.

Целью работы является аналитическое исследование возможности получения портландцементного (ПЦ) клинкера из металлургических шлаков (доменные шлаки – остывшие шлаковые расплавы, граншлаки, отвальные шлаки) и проведение экспериментов получения ПЦ клинкера, что может быть важным звеном в общей цепи комплексной переработки отходов металлургического производства.

Изложение основного материала

В производственной практике на цементных заводах используется классический способ получения ПЦ клинкера (цемента) из природного сырья (известняк, глина, мергель), добываемого карьерным способом с затратами значительных материальных и энергетических ресурсов [3].

В данной работе, был исследован и разработан экологичный и экономичный способ получения ПЦ клинкера из отходов металлургического производства: шлаков и известняков [3, 4].

Исследования были проведены по результатам химанализов шлаков металлургических комбинатов "Ильича" и "Азовсталь", известняка и "хвостов" известняка (фракция менее 10 мм – отходы подготовки известняка для аглодоменного производства) Комсомольского рудоуправления. Результаты химанализов, проведенных в ЦЗЛ комбината "Ильича", представлены в таблице 1.

Таблица 1

Химсоставы доменных шлаков и известняков

№ п/п	Наименование	Химический состав, %										
		SO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	S	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Прочие
1	Доменный шлак ММК "Ильича"	39,44	6,88	44,78	7,63	0,23	0,33	0,88	0,29	0,54	0,4	8,07
2	Доменный шлак комб, "Азовсталь"	38,16	7,65	47,17	6,11	0,26	0,48	1,68	–	–	–	6,02
3	Известняк (Комсомольск Рудоупр.)	8,25	2,31	47,6	0,46	–	1,3	0,9	–	0,1	0,5	1,96
4	"Хвосты" известняка	5,02	1,34	50,84	0,57	–	0,63	–	0,69	0,08	0,23	1,57
5	Граншлак ММК "Ильича"	39,38	6,1	47,68	9,8	0,28	1,02	1,42	–	0,6	0,6	1,21
6	Отвальный шлак ММК "Ильича"	39,3	6,56	47,44	4,64	0,3	0,34	1,46	–	0,65	0,6	1,21

Как известно, для получения ПЦ клинкера в качестве сырья применяют, добываемые карьерным способом, природные материалы известняк и глину. При обжиге клинкера глинистые вещества и углекислый кальций разлагаются. Образующиеся газообразные продукты, в частности CO₂, улетучиваются, а оставшиеся четыре окисла (CaO, SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃) образуют при спекании основные минералы цементного клинкера: 3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂, 3CaO·Al₂O₃ и 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃. Эти минералы и определяют основные свойства ПЦ клинкера.

Исходя из того, что доменные шлаки содержат те же окислы, что и глина, только в другом процентном соотношении (табл.2), была аналитически исследована возможность получения ПЦ клинкера путем замены в сырьевой смеси глины на доменный шлак (шлаковый расплав остывший п.п.1,2; граншлак п.5; отвальный шлак п.6 – см. табл.1 и замены природного известняка на "хвосты"

известняка п.4, табл.1).

В таблице 2 для сравнительного анализа представлены процентные содержания основных минералообразующих оксидов (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) в глине и стандартном ПЦ клинкере [3], известняке и доменном шлаке (табл. 1).

Таблица 2

№ п/п	Наименование	Содержание, %				
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Прочие
1	Известняк	50,84	5,02	1,34	0,63	42,17
2	Доменный шлак	47,44	39,3	6,56	0,34	6,36
3	Глина	2,54	64,79	14,45	7,43	10,79
4	ПЦ клинкер стандартный	63-67	21-24	4-8	2-4	–

Согласно таблице 2 содержание основных оксидов, например, в отходах металлургического производства – отвальных доменных шлаках отличаются от их содержания в природном материале глине. Поэтому для определения возможности замены глины на доменный шлак в сырьевой ПЦ клинкерной смеси было проведено аналитическое исследование. Был рассчитан состав сырьевой смеси, который заключался в определении соотношения между исходными сырьевыми материалами: известняк и шлак, которые обеспечат получение клинкера, заданного минералогического состава и равнозначной гидравлической активности.

Расчет проводился для двухкомпонентной смеси:

1-й компонент – известняк;

2-й компонент – доменный шлак.

Расчет производился по заданной величине коэффициента насыщения (*KH*) и при известном химическом составе каждого компонента (табл. 1). Состав смеси характеризуется количеством весовых частей первого компонента (*x*), которое необходимо взять на 1 весовую часть второго компонента, чтобы получить клинкер с заданным коэффициентом насыщения (*KH*) и определяется по формуле [5].

$$x = \frac{2,8 \times S_2 \times KH + 1,65A_2 + 0,35F_2 - C_2}{C_1 - 2,8 \times S_1 \times KH - 1,65A_1 - 0,35F_1}, \quad (1)$$

где *C*₁, *C*₂, *A*₁, *A*₂, *S*₁, *S*₂, *F*₁, *F*₂ – процентное содержание основных окислов в компонентах сырьевой смеси. Принимаем *KH* = 0,92 [3, 5].

Расчетные химические составы сырьевой смеси и клинкера

Наименование			Содержание в %						Σ	K
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Прочие	П.П.П.		
ПАО "ММК им. Ильича"	компоненты	Известняк, 75,5%	32,84	3,24	0,87	0,41	0,97	25,67	64,4	
		Доменный шлак, 24,5%	16,79	13,91	2,32	0,12	0,43	1,83	35,4	
Сырьевая смесь			49,63	17,15	3,19	1,53	1,4	27,5	100	1,35
Клинкер			67	23,8	4,8	0,9	3,5	–	100	
ПАО "Азовсталь"	компоненты	Известняк, 75,5%	32,7	3,2	0,86	0,4	1,01	26,13	64,3	
		Доменный шлак, 24,5%	16,84	13,62	2,73	0,17	2,15	0,15	35,7	
Сырьевая смесь			49,54	16,82	3,59	0,57	3,2	26,28	100	1,36
Клинкер			67	22,8	4,86	0,77	4,57	–	100	

Химический состав клинкера (табл. 3) при полученном составе сырьевой смеси рассчитывался умножением процентного содержания каждого окисла в смеси на коэффициент *K*, определяемый по следующей формуле [5]:

$$K = \frac{100}{100 - П.П.П.}, \quad (2)$$

где *K* – коэффициент, показывающий во сколько раз увеличится относительное содержание твердых окислов в сырьевой смеси после прокаливания, т.е. после удаления газообразных продуктов; П.П.П. – потери при прокаливании.

Результаты расчетов химического состава клинкера при замене в сырьевой смеси глины доменным шлаком представлены в таблице 3. Полученный расчетом при этом химсостав клинкера вполне соответствует химсоставу стандартного клинкера (табл. 2).

Аналогичные расчеты были проведены с использованием в качестве компонентов сырьевой клинкерной смеси с граншлаками, отвальными шлаками и отвальными известняками ("хвосты известняка"), результаты которых представлены в таблице 4 и 5.

Таблиця 4

Результаты расчета химического состава клинкера при использовании в качестве компонентов граншлака (комбинат "Ильича") и известняков

Наименование		Содержание в %							K
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Прочие	П.П.П.	Σ	
Компо- ненты	известняк	35,4	6,1	1,7	0,97	1,96	28,27	74,4	
	граншлак	12,2	10,1	1,56	0,26	1,21	1,27	25,6	
Сырьевая смесь		47,6	16,2	3,26	1,23	3,17	29,54	100	1,42
Клинкер		67	23	4,5	1,9	3,6	–	100	
Компо- ненты	"хвосты" известняка	32,7	3,2	0,86	0,4	1,57	25,57	64,3	
	граншлак	17	14,06	2,17	0,36	1,21	0,9	35,7	
Сырьевая смесь		49,7	17,26	3,03	0,76	2,78	26,47	100	1,36
Клинкер		67	23,5	4,4	1,25	3,85	–	100	

Таблиця 5

Результаты расчета химического состава клинкера при используемых в качестве компонентов: отвальный шлак + "хвосты" известняка

Наименование		Содержание в %							K
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Прочие	П.П.П.	Σ	
Компо- ненты	"хвосты" известняка	32,84	3,24	0,87	0,41	0,97	25,67	64,4	
	отвальные шлаки	16,79	13,91	2,32	0,12	0,43	1,83	35,4	
Сырьевая смесь		49,63	17,15	3,19	1,53	М	27,5	100	1,35
Клинкер		67	23,8	4,8	0,9	3,5	-	100	
Компо- ненты	"хвосты" известняка	32,7	3,2	0,86	0,4	1,01	26,13	64,3	
	шлак (остывш.) "Азовсталь"	16,84	13,62	2,73	0,17	2,15	0,15	35,7	
Сырьевая смесь		49,54	16,82	3,59	0,57	3,2	26,28	100	1,36
Клинкер		67	22,8	4,86	0,77	4,57	-	100	

Активность вяжущего вещества характеризуется гидравлическим модулем [6]. Его величина зависит от химического состава и определяется, например, для ПЦ, согласно требованиям стандартов, по следующей формуле:

$$m = 1,7 \dots 2,4. \quad (3)$$

Проведенный химический анализ доменных шлаков комбинатов "Ильича" и "Азовсталь", позволил оценить активность шлаков по величине их гидравлического модуля ($m = 1,02-1,07$), который был меньше нижнего предела гидравлического модуля ПЦ. Это означает, что доменный шлак в исходном состоянии менее активен, чем ПЦ клинкер. Но проведенные расчеты получения ПЦ клинкера путем использования в качестве одного из компонентов сырьевой ПЦ смеси доменного шлака дали положительные результаты. Расчетный клинкер по

химсоставу находится в пределах химсостава стандартного ПЦ клинкера (табл. 3-5).

Оценка активности получаемого расчетом ПЦ клинкера проводилась путем определения гидравлического модуля m по формуле (3) результаты, которые представлены в таблице 6.

Таблица 6

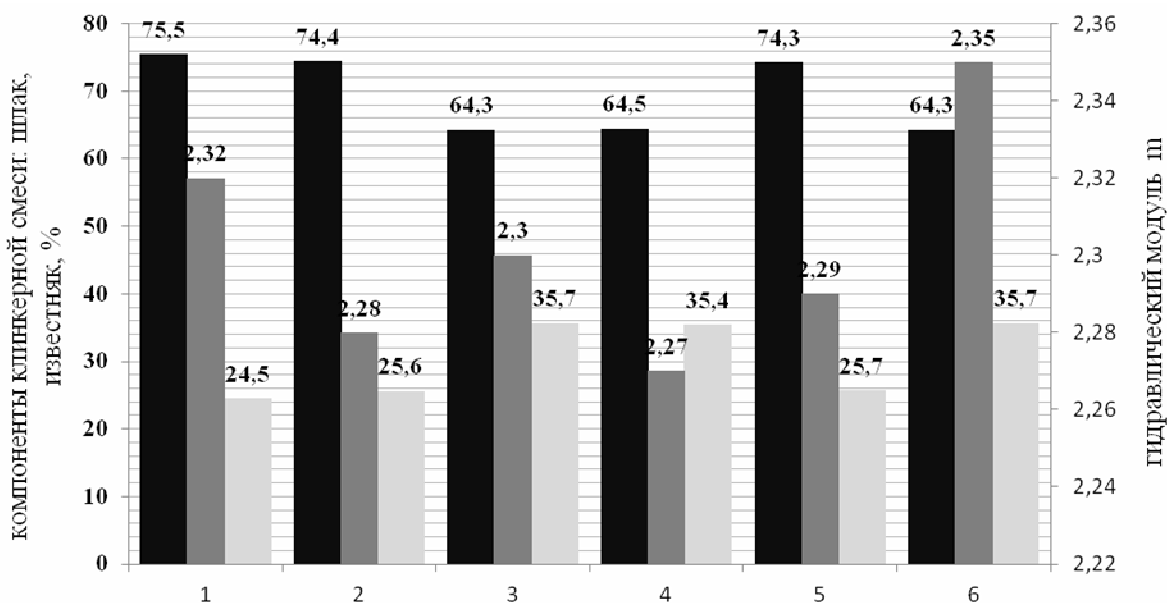
Содержание компонентов в сырьевой смеси расчетного клинкера и его гидравлический модуль.

Металлургический комбинат	Компоненты сырьевой смеси	Содержание компонентов смеси, %		Гидравлический модуль расчетного клинкера m
		шлак отвальный шлак	известняк "хвосты" известняка	
ПАО "ММК им. Ильича"	шлак остывший + известняк	$\frac{24,5}{-}$	$\frac{75,5}{-}$	2,32
	граншлак + известняк	$\frac{25,6}{-}$	$\frac{74,4}{-}$	2,28
	граншлак + "хвосты" известняка	$\frac{35,7}{-}$	$\frac{-}{64,3}$	2,3
	отвальный шлак + "хвосты" известняка	$\frac{-}{35,4}$	$\frac{-}{64}$	2,27
ПАО "Азов-сталь"	шлак остывший + известняк	$\frac{25,7}{-}$	$\frac{74,3}{-}$	2,29
	шлак остывший + "хвосты" известняка	$\frac{35,7}{-}$	$\frac{-}{64,3}$	2,35

Результаты аналитического исследования возможности получения ПЦ клинкера путем использования в качестве компонентов сырьевой смеси отходов металлургического производства (шлаков и известняков) представлены в виде гистограмм на рисунке.

Рисунок отображает следующее содержание компонентов сырьевой смеси. Комбинат "Ильича": 1 – шлак остывший + известняк; 2 – граншлак + известняк; 3 – граншлак + "хвосты" известняка; 4 – отвальный шлак + "хвосты" известняка. Комбинат "Азовсталь": 5 – шлак остывший + известняк; 6 – шлак остывший + "хвосты" известняка (табл. 6).

Полученная величина гидравлического модуля расчетного клинкера для каждой сырьевой смеси ($m = 2,27-2,35$ – табл. 6 и рисунок) сравнима с величиной гидравлического модуля стандартного ПЦ клинкера ($m = 1,7-2,4$, табл.2) и приближается к его максимальной величине $m = 2,4$.



Гистограммы содержания компонентов в сырьевой смеси расчетного клинкера и его гидравлический модуль:

■ – известняк; □ – шлак; ■ – гидравлический модуль расчетного клинкера

Выводы

1. Проведены исследования химсоставов остывших шлаковых расплавов металлургических комбинатов "Ильича" и "Азовсталь", граншлаков и отвальных шлаков "Ильича", известняка и "хвостов" известняка Комсомольского рудоуправления.

2. Выполнены расчеты состава сырьевой смеси и клинкера путем использования в качестве компонентов отходов металлургического производства.

3. При разных компонентах сырьевой клинкерной смеси расчетом получены значения гидравлических модулей, величина которых приближается к максимальной величине гидравлического модуля стандартного ПЦ клинкера, что свидетельствует о возможности получения качественного ПЦ клинкера из отходов металлургического производства – шлаков.

Список литературы

1. Кравченко В.П., Струтинский В.А. Гидравлическая активность доменных шлаков // Сталь. – 2007. – №1. – С. 94-95.

2. Кравченко В.П. Обоснование параметров струйного измельчения при переработке и обогащении доменных шлаков: Автореф. дисс. ... к.т.н. – Днепропетровск: НГУ, 2013. – 20 с.

3. Колокольников В.С. Производство цемента. – М.: Высшая школа, 1970. – С. 42-45.

4. Пат. 35038, Украина, С 04В 7/00. Способ изготовления клинкера / Збагачення корисних копалин, 2016. – Вип. 62(103)

В.С. Бойко, В.П. Кравченко, В.А. Струтинский и др.; заявитель и патентообладатель ПАО ММК "Ильича". – № 2008 05234; заявл. 22.04. 2008; опубл. 26.08.2008, бюл. №16.

5. Колокольников В.С., Осокина Т.А. Производство цемента. – М.: Высшая школа, 1974. – С. 12-14.

6. Гуттман А. Применение доменных шлаков. – М.: Metallurgia, 1970 – 362 с.

© Кравченко В.П., 2016

*Надійшла до редколегії 09.02.2016 р.
Рекомендовано до публікації к.т.н. К.А. Левченко*