

**А. В. Зайчук, Я. И. Белый, Н. А. Минакова, Е. В. Шовкопляс, А. А. Пивоваров,
Ю. А. Пивоваров**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск

Исследование мартеновских шлаков как перспективного сырья для производства керамических пигментов.

Изучение способов подготовки шлаков. Сообщение 3*

Проведены исследования различных способов помола мартеновских шлаков с целью последующего их использования в производстве керамических пигментов. Выявлена целесообразность осуществления процессов помола мартеновских шлаков в шаровых мельницах и установлено оптимальное время их мокрого помола, которое обеспечивает высокие показатели по выходу так называемой пигментной части.

Ключевые слова: мартеновский шлак, мокрый помол, сухой помол, время помола, фракция, магнитная часть, пигментная часть, керамические пигменты

Введение. Выбор способа подготовки сырьевых материалов в керамической технологии определяется свойствами исходного сырья, составом шихты и требованиями, предъявляемыми к готовой продукции.

Особенностью мартеновских шлаков является их сравнительно невысокая степень однородности как по химико-минералогическому, так и гранулометрическому составам (сообщения 1 и 2). Правильно выбранный способ подготовки таких шлаков во многом определит качественные показатели готовой продукции (керамических пигментов).

Данные исследования были направлены на изучение различных способов помола мартеновских шлаков с целью обеспечения максимального выхода пигментной части (фракции размером менее 0,25 мм) для таких отходов.

Экспериментальная часть. Начальной стадией подготовки металлургических шлаков к технологическому циклу было их магнитное обогащение, направленное на удаление крупных металлических включений, и последующее грубое дробление на щековой дробилке, где материал измельчался путем удара и раздавливания до размера частиц не более 5 мм.

Для последующего тонкого измельчения и достижения высокой степени гомогенизации исследуемых отходов целесообразнее всего использование шаровых мельниц. С этой целью изучили поведение опытных мартеновских шлаков (запорожского и днепропетровского металлургических комбинатов) при сухом и мокром их помоле в указанных мельницах.

Помол – это механо-физико-химический процесс, в результате которого происходит образование дефектов в поверхностных и глубинных слоях материала, приводящее к его разрушению, частичной деформации кристаллической решетки и, как

следствие, – ее активации на последующих технологических этапах, и особенно при обжиге [1]. Кроме того, помол мартеновских шлаков будет способствовать и отделению собственно шлаковой их части от металлических включений.

Перед загрузкой в лабораторную шаровую мельницу объемом 2 дм³ исходные шлаки сушили до остаточной влажности 1,0 %. Масса загружаемого шлака составляла 200 г при соответствующей загрузке мельницы фарфоровыми мелющими телами – 550 г. Мокрый же помол шлаков проводили с добавлением воды до влажности не более 35 %.

Результаты проведенных экспериментальных исследований представлены в табл. 1.

Анализируя, экспериментальные данные в целом, необходимо указать на большую эффективность мокрого помола мартеновских шлаков по сравнению с сухим, в результате которого значительно возрастает выход частиц размером менее 0,25 мм (пигментной части) при соответствующем падении содержания фракции более 0,25 мм. Причем, эффективность мокрого процесса в наибольшей степени проявляется для запорожского шлака (разница между 5-часовым мокрым и сухим помолом составляет 13 %).

Отмеченное вызвано действием воды, которая облегчает разрушение твердых частиц шлаков, создавая полимолекулярный слой на их поверхности и проникая в микротрещины, вызывает расклинивающее действие, а также препятствует смыканию трещин в период между ударами мелющих тел. В микротрещинах создается давление, направленное в глубину частиц, которое, действуя одновременно с уменьшением свободной поверхностной энергии, ускоряет их разрушение. В водной среде также не происходит диспергирования высокодисперсных частиц измельчаемого материала, которое при сухом помоле постепенно нарастает и чаще всего лимитирует граничную тонины продукта измельчения [2].

* Сообщения 1, 2 опубликованы в журнале «Металл и литье Украины» № 7, 8 за 2011 г.

Характеристики помола опытных металлургических шлаков

Наименование шлака	Продолжитель- ность помола, ч	Содержание фракций, %мас.				
		более 0,25 мм			соотношение Ме/неМе	менее 0,25 мм (пигментная часть)
		общее	условно магнитная часть (Ме)	условно немагнит- ная часть (неМе)		
Запорожский	5,0*	35,48	27,62	7,86	3,51	64,52
	5,0	22,48	13,78	8,70	1,58	77,52
	7,5	19,10	11,87	7,23	1,64	80,90
	10,0	17,17	11,00	6,17	1,78	82,83
	12,5	14,63	9,68	4,95	1,96	85,37
	17,5	11,56	9,15	2,41	3,80	88,44
Днепропетровский	5,0*	51,56	26,39	25,17	1,05	48,44
	5,0	47,62	24,62	23,00	1,07	52,38
	7,5	38,66	18,01	20,65	0,87	61,34
	10,0	31,37	13,49	17,87	0,75	68,63
	12,5	26,93	11,94	14,99	0,80	73,07
	17,5	23,89	11,35	12,54	0,90	76,11

* – сухой помол

Увеличение продолжительности мокрого помола исследуемых шлаков неизменно влечет за собой рост количества тонкой фракции (менее 0,25 мм) и соответствующее снижение крупной (более 0,25 мм). Так, для днепропетровского шлака с увеличением продолжительности помола с 5 до 17,5 ч количество пигментной части возрастает с 52,38 до 76,11 %, а для запорожского – с 77,52 до 88,44 %. Сравнительно невысокий выход тонкой фракции для днепропетровского шлака, очевидно, связан с большим исходным содержанием (около 90 %мас.) в его составе частиц размером более 1 мм (сообщение 1), что, несмотря на значительную степень аморфизации такого материала, обуславливает замедление процесса помола. Кроме того, днепропетровский шлак характеризуется сильной ошлакованностью включений металлического железа, которые плохо поддаются отделению путем измельчения, о чем свидетельствуют незначительные колебания соотношения Ме/неМе в пределах 0,75-1,07 с увеличением продолжительности помола (табл. 1). Запорожский же шлак содержит меньше стекловидной фазы (сообщение 2), характеризуется большей полнотой распада во время пребывания в отвалах, и как следствие, металлические корольки, входящие в его состав, значительно легче отделяются от шлаковой части.

Оптимальным временем помола опытных шлаков в лабораторной шаровой мельнице с добавлением воды можно считать 12,5 ч, дольше которого проводить измельчение нерационально ввиду незначительного прироста (с 85,37 и 73,07 до 88,44 и 76,11 % соответственно для запорожского и днепропетровского шлаков) в содержании тонкой фракции (табл. 1).

Полученный после помола надситовый продукт (размер фракции более 0,25 мм) подвергался последующей магнитной сепарации. При этом установлено, что с увеличением продолжительности помола происходит снижение количества как условно магнитной, так и условно немагнитной частей исследуемых металлургических шлаков. Это вызвано тем, что условно магнитная часть шлаковых отходов представляет собой не чистые металлические

включения, а в большей (для днепропетровского) или меньшей (для запорожского) степени является сочетанием прочно связанной силикатной составляющей различной степени аморфизации и металлических корольков. В условно немагнитной части существенно преобладает силикатная составляющая. Шлаковая часть, постепенно отделяемая от металлических включений, при дальнейшем помоле пополняет количество высокодисперсной фракции, поэтому содержание последней неизменно растет. Причем, это отделение легче происходит в запорожском шлаке, что подтверждается ростом соотношения Ме/неМе с 1,58 до 3,80, а количества пигментной части – до 88,44 %. Отмеченное также коррелируется с данными проведенного химического анализа условно магнитных составляющих шлаков после максимальной длительности помола. Так, концентрация общего железа ($Fe_{общ}$) в пробе запорожского шлака составляла 76,2 %мас. Такой продукт может представлять собой ценное сырье для металлургических производств, которые предъявляют жесткие требования к железосодержащим сырьевым материалам (содержание $Fe_{общ}$ не менее 50 %мас.) [3].

Для пробы днепропетровского шлака отмечается нелинейная зависимость соотношения Ме/неМе с увеличением продолжительности измельчения с минимумом при 10 ч помола (0,75). Такое поведение шлака можно объяснить его высокими макроненоднородностью и содержанием крупных включений размером более 5 мм (31,2 % – сообщение 1), представленных, в основном, сильно ошлакованными корольками металлического железа, которые плохо поддаются механическому разрушению и разделению. Химический анализ условно магнитной составляющей днепропетровского шлака показал наличие в ее составе всего лишь 20,5 %мас. общего железа, что требует дальнейшего поиска путей повышения эффективности отделения силикатной части шлака от металлических включений.

Для полученной пигментной части исследуемых шлаков проводили дальнейшее ее пофракционное разделение по методу Сабанина, результаты которого приведены в табл. 2 и на рисунке.

Фракционный состав пигментной части мартеновских шлаков

Наименование мартеновского шлака	Время помола, ч	Содержание фракций, %мас.		
		менее 0,01	0,01-0,05	0,05-0,25
Запорожский	5,0*	38,38	18,99	42,63
	5,0	42,60	32,67	24,73
	7,5	51,85	36,65	11,50
	12,5	70,03	23,92	6,05
	17,5	82,16	11,96	5,88
Днепропетровский	5,0*	39,85	19,15	41,00
	5,0	45,26	29,00	25,74
	7,5	63,89	16,39	19,72
	12,5	82,88	9,85	7,27
	17,5	86,81	6,20	6,99

* – сухой помол

Полученные данные также подтвердили установленное оптимальное время помола – 12,5 ч для опытных мартеновских шлаков. Последующее их измельчение обеспечивает незначительное количественное убывание фракции размером 0,05-0,25 мм

с 7,27 до 6,99 и с 6,05 до 5,88 % соответственно для днепропетровского и запорожского шлаков. Рост же содержания частиц менее 0,01 мм с 82,88 до 86,81 % (для днепропетровского) и с 70,03 до 82,16 % (для запорожского) происходит уже в основном за счет уменьшения доли фракции 0,01-0,05 мм (табл. 2, рисунок). На основе полученных данных можно предположить, что в исследуемых вторичных материалах ошлакованные металлические корольки при помоле выполняют функцию дополнительных мелющих тел по отношению к их силикатной составляющей. Именно этим, очевидно, и объясняется повышенный выход тонкодисперсной фракции (менее 0,01 мм) для днепропетровского шлака при его помоле.

Данные проведенного химического анализа пигментной части исследуемых сталеплавильных отходов, полученные после помола в течение 12,5 ч, показали (табл. 3), что запорожский шлак характеризуется более высоким содержанием диоксида кремния (31,34 %мас.), а также оксида кальция и трехвалентного железа 13,87 и 17,04 %мас. соответственно. В днепропетровском шлаке, напротив, отмечается повышенная концентрация других красящих оксидов (в частности двухвалентного железа, марганца и хрома) и, кроме того, оксидов магния и алюминия. Намол металлического железа при этом незначительный и находится на уровне 0,28-0,36 %мас.

Выводы

В целом, основываясь на результатах проведенных лабораторных исследований, можно утверждать, что целесообразно проведение процессов помола мартеновских шлаков в шаровых мельницах с целью предварительной подготовки их применения в технологии производства керамических пигментов.

Для опытных шлаков при этом установлено оптимальное время

Таблица 3

Данные химического анализа пигментной части опытных мартеновских шлаков, %мас.

Проба (пигментная часть)	Содержание оксидов, %мас.													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{мет}	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	ZnO	K ₂ O + Na ₂ O	П.П.П.	Сумма
Запорожский	31,34	5,76	0,28	17,04	5,30	0,50	1,37	13,87	10,90	1,19	0,15	0,30	12,00	100
Днепропетровский	26,96	6,95	0,36	15,80	8,17	0,34	2,47	12,62	13,98	3,36	0,12	0,36	8,51	100

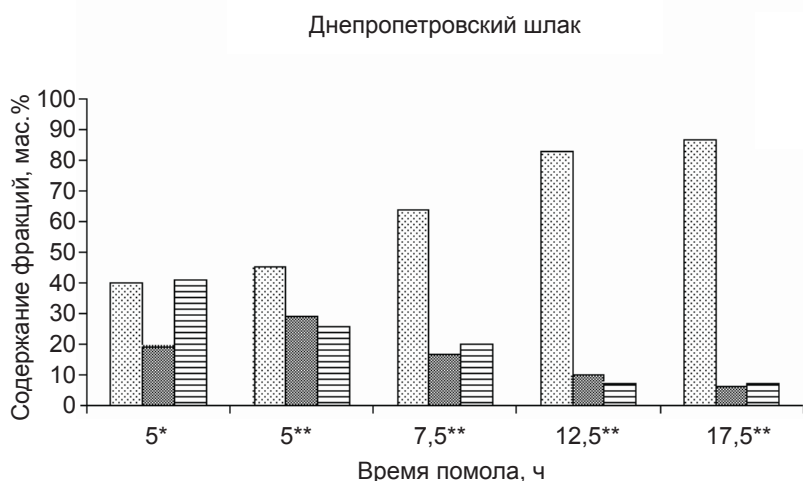
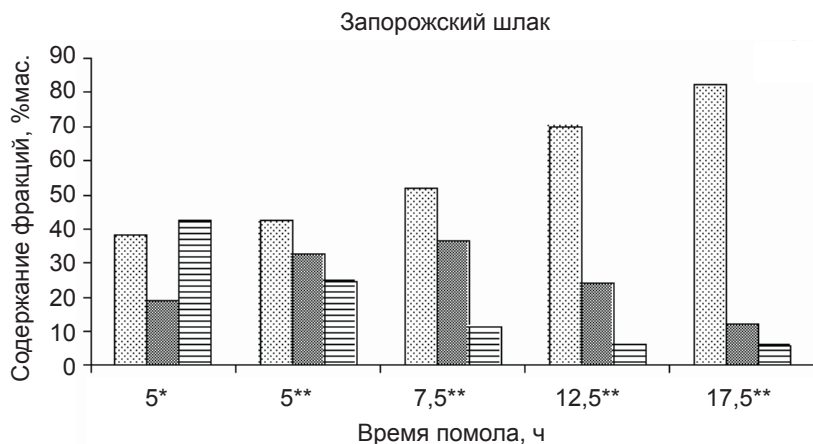
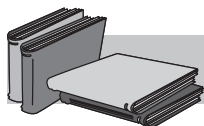


Рис. Пофракционное распределение частиц пигментной части исследуемых мартеновских шлаков: < 0,01; 0,01-0,05; 0,05-0,25 (помол: * – сухой; ** – мокрый)

мокрого помола, которое обеспечивает одновременно высокие показатели по выходу пигментной части и общего железа в условно магнитной составляющей (в частности для запорожского мартеновского шлака). Однако, магнитная часть сталеплавильного отхода днепропетровского металлургического комбината, вследствие отличительных особенностей природы его шлаковой составляющей (высокая степень аморфизации), характеризуется низким содержанием общего железа, что требует дальнейшего поиска путей переработки такого материала (напри-

мер, привлечение других методов разрушения материала в сочетании с измельчением) для повышения доли $Fe_{\text{общ}}$ и возможного использования в металлургическом производстве. Необходимо также отметить, что полученная в процессе помола пигментная часть мартеновских шлаков отличается высоким содержанием оксидов металлов переменной валентности (суммарно на уровне 25,0-30,0 %мас. на сухое вещество), что является весьма важным фактором для получения на их основе керамических пигментов с пониженными материальными затратами.



ЛИТЕРАТУРА

1. Будников П. П., Балкевич В. Л., Бережной А. С. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. П. П. Будникова, Д. Н. Полубояринова. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
2. Августиник А. И. Керамика. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
3. Использование мартеновских шлаков АМК в аглодоменном производстве / С. Н. Петрушов, В. Н. Дорофеев, Р. И. Русанов и др. – Алчевск: ДГМИ, 2002. – 81 с.

Анотація

Зайчук О. В., Білий Я. І., Мінакова Н. О., Шовкопляс О. В., Півоваров О. А., Півоваров Ю. О.

Дослідження мартенівських шлаків як перспективної сировини для виробництва керамічних пігментів. Вивчення способів підготовки шлаків. Повідомлення 3

Проведено дослідження різних способів помелу мартенівських шлаків з метою подальшого їх використання у виробництві керамічних пігментів. Виявлено доцільність проведення процесів помелу мартенівських шлаків у кульових млинах і встановлено оптимальний час їх мокрого помелу, який забезпечує високі показники виходу так званої пігментної частини.

Ключові слова

мартенівський шлак, мокрий помел, сухий помел, час помелу, фракція, магнітна частина, пігментна частина, керамічні пігменти

Summary

Zaychuk A., Bely Ya., Minakova N., Shovkoplyas E., Pivovarov A., Pivovarov Yu.

The research of open-hearth slag as a perspective feedstock for the ceramic pigments production. Study of the methods of the slag preparing. Report 3

The various ways of grinding open-hearth slag for subsequent use in the manufacture of ceramic pigments were studied. There was revealed the expediency of open-hearth slag grinding process in ball mills, and was established the optimal time for wet grinding, which provides high quality of so-called pigmented part.

Keywords

open-hearth slag, wet grinding, dry grinding, grinding time, fraction, magnetic part, pigment part, ceramics pigments

Поступила 16.05.11