

Изобретение относится к области черной металлургии, в частности к технологии переработки доменных и сталеплавильных шлаков и может быть использовано для получения плавленного цементного клинкера.

Известен способ обработки шлакового расплава путем введения корректирующей добавки, содержащей известковый компонент, и последующей выдержки с целью получения плавленного цементного клинкера /1/. Данным способом обрабатывают шлаки металлургического производства, а в качестве известкового компонента применяют окись кальция.

Недостатком известного способа является низкая гидравлическая активность цементного клинкера, полученного таким способом и неоднородность его состава.

Наиболее близким к заявляемому является способ обработки шлакового расплава путем введения корректирующей добавки, содержащей известковый компонент и последующей его выдержки. При этом способе обработку расплава ведут в конвертере при одновременном сжигании жидкого или газообразного топлива, вдуваемого с воздухом в расплав, и обогащении дутья кислородом. Корректирующая добавка содержит в качестве известкового компонента известь или известняк, и, кроме того, содержит окислы железа и окись магния, понижающие температуру плавления клинкерного расплава. Компоненты добавки перед подачей в расплав измельчаются до фракции 10-40 мм [2].

Недостатками известного способа являются низкая гидравлическая активность и недостаточная однородность состава получаемого плавленного цементного клинкера.

Недостатки обусловлены тем, что при этом способе обогащение доменного шлакового расплава осуществляют за счет введения большого количества извести, составляющего 70-75% от веса шлака. Такое количество извести трудно растворяется в шлаковом расплаве. В нем остается много свободной не прореагировавшей окиси кальция, уменьшается образование трех-кальциевого силиката ($3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$), являющегося наиболее активным компонентом клинкера.

Кроме того, известь вводится в расплав в виде кусков размером 10—40 мм. Такая крупная фракция извести не может равномерно распределяться по всей массе расплава, что приводит к его неоднородности. При введении в расплав извести такой фракции замедляются реакции образования минералов-силикатов и минералов-плавней, что также снижает гидравлическую активность клинкера.

При этом способе температуру шлакового расплава повышают за счет подвода дополнительного тепла.

Недостатком способа являются высокие энергетические затраты, так как такая обработка шлакового расплава требует значительного расхода тепла, большая часть которого затрачивается на нагрев и растворение извести в шлаке и на поддержание высокой температуры расплава в течение времени, необходимого для завершения процесса клинкерообразования.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа обработки шлакового расплава, путем применения в качестве реагента смеси отходов хлорной металлургии и электродного производства.

Техническим результатом, обеспечиваемым настоящим изобретением является повышение гидравлической активности плавленного цементного клинкера и однородности его состава при одновременном снижении энергетических затрат.

Это достигается тем, что в способе обработки шлакового расплава путем введения корректирующей добавки, содержащей известковый компонент, и последующей выдержки, новым является то, что корректирующую добавку вводят под расплав в количестве 30-45% от массы расплава, а в качестве корректирующей добавки используют последовательно вводимые порошковый известковый компонент и предварительно полученную смесь осадков центральных очистных сооружений хлорной

металлургии и теплоизоляционной шихты-отхода электродного производства в соотношении 2:1.(1-2).

Способ реализуют в шлаковозном ковше.

В качестве известкового компонента используют негашеную известь или известняк или пыль газоочистки известеобжигатель-ных печей.

Пыль газоочистки известеобжигатель-ных печей содержит, мас. %: обожженная известь 50-60, необожженная известь 30-46, пережженная известь 10-15, примеси 0,3-0,5.

Осадки центральных очистных сооружений (ЦОС) хлорной металлургии содержит, мас. %:

CaCO_3	5,0-6,0
CaCl_2	3,0-3,6
TiO_2	6,0-6,4
Fe_2O_3	7,2-8,0
SiO_2	5,1-5,7
MgO	5,2-5,6
Al_2O_3	4,2-5,0
CaSO_4	3,5-4,1
V_2O_5	0,4-0,6
MnO_2	0,20-0,24
CuO	0,10-0,14
Ta_2O_5	0,19-0,21
ZrO_2	0,15-0,17
Nb_2O_5	0,04-0,06
NaCl	0,70-0,74
K_2CO_3	0,64-0,68
CaF_2	0,51-0,59
Se_2O_3	0,004-0,006
CaO	0,68-0,70
Ca(OH)_2	остальное

В осадках ЦОС содержится до 40% кристаллизационной влаги.

Осадки ЦОС представляют собой мелкодисперсную пастообразную массу с частицами 1—100 мкм и гелиевой структурой,

В осадках ЦОС содержится большое количество соединений кальция, таких как карбонат кальция, хлорид и фторид кальция, сульфат кальция, гидроксид кальция, которые наряду с вводимым известковым компонентом насыщают шлаковый расплав окисью кальция, необходимой для образования белита-двухкальциевого силиката ($2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$) и алита - трехкальциевого силиката ($3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$), способствующих повышению гидравлической активности плавленного цементного клинкера.

Кремний, необходимый для образования в клинкере силикатов кальция, обеспечивающих высокую гидравлическую активность клинкера, содержится в осадках ЦОС в аморфном состоянии.

У аморфного кремния на 2-3 порядка выше активность. Поэтому все реакции в процессе клинкерообразования с участием аморфного кремния протекают более активно и полно с образованием стабильных силикатов, обеспечивающих высокую гидравлическую активность клинкера.

Благодаря наличию в осадках ЦОС достаточного количества оксидов алюминия и железа обеспечивается связывание свободного кальция с образованием алюминатов кальция - $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) и алюмоферритов кальция - $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{C}_4\text{A.F}$), значительно повышающих гидравлическую активность цементного клинкера.

Содержащиеся в осадках ЦОС примеси ряда элементов, таких как хром, натрий, магний, ванадий, медь, марганец и другие являются стабилизирующими добавками, повышающими гидравлическую активность белита.

Окислы магния и железа, присутствующие в осадках ЦОС, снижают вязкость шлакового расплава, что способствует растворению извести, усреднению состава, шлака и ускорению процессов образования силикатов кальция.

Теплоизоляционная шихта - отход цеха графитации электродного производства - имеет следующий состав, мас. %:

зола	34,0–35,0
сера	0,40–0,65
карбид кремния	22,0–28,0
углерод свободный	27,6–45,0
Зола теплоизоляционной шихты содержит, мас. %:	
кремнезем	20,0–25,0
окись железа	0,79–1,02
окись алюминия	1,18–2,0
окись кальция	0,28–0,33
окись магния	0,19–0,2
карбиды металлов	остальное

Дисперсный состав теплоизоляционной шихты характеризуется содержанием фракции от 2 до 10 мм в количестве 30-50%, а фракции менее 2 мм в количестве 50-70%.

В теплоизоляционной шихте содержится большее количество углерода, представленного как свободным углеродом, так и его соединениями с другими элементами, такими как карбид кремния и карбиды металлов, содержащиеся в золе шихты.

Таким образом, теплоизоляционная шихта в первую очередь является техногенной добавкой, т.е. добавкой, заменяющей топливо. При введении в расплав шлака углерод загорается, и, так как его теплотворная способность очень высока, способствует быстрому повышению температуры расплава. При высокой температуре жидкого шлака происходит интенсивное растворение компонентов вводимой корректирующей добавки, а процессы клинкерообразования при возгорании по всему объему расплава такого высококалорийного топлива как углерод протекают значительно быстрее.

Кроме того, ввод теплоизоляционной шихты под расплав шлака способствует восстановлению железа. При горении углерод восстанавливает железо в расплаве, которое осаждается на дно ковша. Из расплава выделяется высококачественное железо, легированное такими ценными компонентами как магний, алюминий, титан.

Кремнезем, содержащийся в теплоизоляционной шихте, необходим в шлаковом расплаве для образования силикатов и алюмосиликатов кальция, обеспечивающих высокое качество плавленного цементного клинкера.

В теплоизоляционной шихте содержится дополнительно количество кремния в активной форме. При сгорании углерода у кремния освобождаются связи и он легко соединяется с другими элементами с образованием гидравлически активных соединений.

Предложенный способ осуществляется следующим образом.

В шлаковозный ковш, подготовленный для выпуска шлака из доменной печи, вносят корректирующую добавку в количестве 30-45% от массы расплава. Сначала на дно ковша засыпают порошкообразную известь, рассыпая ее равномерным слоем по всей площади. Затем поверх извести насыпают слой предварительно подготовленной смеси осадков ЦОС и теплоизоляционной шихты. Жидкий доменный шлак с температурой 1600°С подают в шлаковозный ковш до наполнения ковша.

Расплав шлака выдерживают в ковше 40-60 минут с учетом времени, необходимого для транспортировки ковша с расплавом шлака к узлу разливки.

Шлаковый расплав с температурой 1300—1300°С подвергают быстрому охлаждению путем воздушной грануляции.

При введении в количестве 30-45% от массы расплава корректирующей добавки, состоящей из порошкообразного известкового компонента и предварительно полученной смеси осадков ЦОС и теплоизоляционной шихты, получаемой из шлакового расплава плавленный цементный клинкер имеет высокую гидравлическую активность, так как образуются в достаточном количестве высокоактивные соединения.

Полученный цементный клинкер обладает высокой однородностью состава. Корректирующая добавка вводится под расплав в тонкодисперсном состоянии и содержит в достаточном количестве кристаллизационную влагу, переходящую при соприкосновении с расплавом в пар, и углерод, при горении которого образуются СО и СО₂. Пузырьки пара и газа способствуют активному перемешиванию расплава шлака и равномерному распределению в его массе тонкодисперсных частиц.

Цемент, полученный из такого клинкера, имеет высокую прочность при сжатии и изгибе.

При уменьшении количества корректирующей добавки получится недостаток кальция, кремнезема, глинозема, что отрицательно скажется на качестве клинкера, так как не будет обеспечено образование необходимого количества гидравлически активных силикатов, алюминатов и алюмо-ферритов кальция. Будет снижено содержание углерода, в результате чего уменьшится количество тепла, необходимого для поддержания температуры расплава. В низкотемпературном расплаве не будет происходить полное растворение компонентов корректирующей добавки, а процессы клинкерообразования будут протекать замедленно и не полно. Снизится также содержание кристаллизационной влаги и количество окиси и двуокиси углерода, образуемого при горении углерода, в результате чего будет менее активным перемешивание расплава и усреднение его состава. Цементный клинкер будет иметь неоднородный состав.

При увеличении количества корректирующей добавки получится избыток кальция, что приведет к образованию свободной не-прореагировавшей окиси кальция. В результате произойдет известковый распад, причиной которого является гидратация не-ассимилированных включений свободной извести с последующей карбонизацией образующегося Са(ОН)₂.

Наличие избыточного углерода в расплаве приведет к снижению гидравлической активности клинкера.

Плавленный цементный клинкер будет иметь низкую гидравлическую активность и неоднородность состава.

Использование осадков ЦОС обеспечивает в данном случае снижение выделения в атмосферу соединений серы и повышение гидравлической активности шлаков.

При грануляции шлака адсорбционная активность образовавшихся частиц повышена за счет образования на них в большем количестве некомпенсированных поверхностных зарядов. За счет использования при грануляции шлаков добавок, вносимых осадками ЦОС, способных адсорбироваться на поверхностных зарядах гранул шлака и изменять физико-химические свойства только поверхностного слоя гранул повышают гидравлическую активность шлака.

Повышение гидравлической активности клинкера в этом способе достигается за счет насыщения шлакового расплава окисью кальция, активным аморфным кремнием, алюминием, а также стабилизирующими добавками и образованием в расплаве высокоактивных стабильных силикатов кальция, в основном алита, алюминатов и алюмофер-ритов кальция.

Пример.

Осуществляют обработку доменного шлака.

В шлаковозный ковш емкостью 16 тонн вводят 5920,00 кг корректирующей добавки, что соответствует ее оптимальному содержанию в расплаве шлака - 37% от массы расплава (в таблице проба № 2).

Сначала на дно ковша засыпают порошкообразную негашеную известь в количестве 2631,08 кг, а поверх извести засыпают предварительно полученную смесь, состоящую из 1315,54 кг осадков ЦОС и 1973,31 кг теплоизоляционной шихты. Количество извести и осадков ЦОС также соответствует оптимальному соотношению компонентов добавки, вводимой при обработке доменного шлака, равному 2:1:1,5 (в таблице проба №2).

Жидкий доменный шлак с температурой 1600°С из печи подают в шлаковозный ковш до его наполнения. Расплав шлака выдерживают в ковше в течение 40-60 минут с учетом времени, необходимого для транспортировки ковша с расплавом шлака к узлу разливки. Шлаковый расплав с температурой 1200-1300°С выливают из ковша и подвергают быстрому воздушному охлаждению.

Для проведения сравнительных испытаний было осуществлено 5 разливок доменного шлака в шлаковозные ковши, при которых корректирующую добавку и ее компоненты вводили под расплав в количествах, соответствующих предельным и оптимальным их значениям.

Соотношение компонентов добавки изменяли в заявляемых пределах при оптимальном количестве вводимой под расплав корректирующей добавки, равном 37% от массы расплава:

р а з л и в к а № 1	
соотношение компонентов корректиру-	
ющей добавки (в частях):	
известковый компонент	2
осадки ЦОС	1

теплоизоляционная шихта	1
р а з л и в к а № 2	
соотношение компонентов корректирующей добавки (в частях):	
известковый компонент	2
осадки ЦОС	1
теплоизоляционная шихты	1,5
р а з л и в к а № 3	
соотношение компонентов корректирующей добавки (в частях):	
известковый компонент	2
осадки ЦОС	1
теплоизоляционная шихта	2

Изменяли количество вводимой под расплав шлака корректирующей добавки в заявляемых пределах при оптимальном соотношении компонентов добавки:

р а з л и в к а № 4
корректирующую добавку вводили под расплав в количестве 30% от массы расплава.

р а з л и в к а № 5
корректирующую добавку вводили под расплав в количестве 45% от массы расплава.

В разливках № 4 и № 5 под расплав шлака вводили корректирующую добавку со следующим соотношением компонентов (в частях):

известковый компонент	2
осадки ЦОС	1
теплоизоляционная шихта	1,5

Для сравнения были проведены еще 2 разливки доменного шлака в шлаковозные ковши, при которых корректирующая добавка вводилась в количествах, выходящих за пределы, предлагаемые настоящим техническим решением при оптимальном соотношении компонентов добавки (разливка № 6 и № 7) и 2 разливки, при которых количество вводимой корректирующей добавки оставалось оптимальным, а компоненты вводимой добавки имели запредельные значения (разливка № 8 и № 9).

Одновременно проводилась разливка доменного шлака по известной из прототипа технологии.

После охлаждения расплавов отбирались пробы полученного плавленного цементного клинкера, которые подвергались испытаниям на гидравлическую активность и однородность состава, которая представлена в материалах заявки сроком схватывания цементного раствора и его прочностью.

В процессе получения плавленного цементного клинкера определяли также энергетические затраты.

Одновременно проводились испытания проб цементного клинкера, полученного известным способом.

Результаты испытаний приведены в таблице.

Номера проб плавленного цементного клинкера, приведенные в таблице, соответствовали номерам разливок доменного шлака в ковше.

Из таблицы видно, что сроки схватывания в пробах клинкера, полученного предлагаемым способом, лучше, так как меньше разрыв во времени между началом и концом схватывания.

Значительно выше у клинкера, полученного предлагаемым способом, предел прочности на изгиб и сжатие в 28 суточный период затвердевания.

Снижаются энергетические затраты, так как при получении плавленного цементного клинкера предлагаемым способом исключается необходимость введения топлива в расплав шлака для поддержания температуры.

№№ проб	К-во вводи- мой коррек- тирующей добавки, % от массы расплава	Соотношение компонентов корректирующей добавки, в частях			Прочность через 28 суток, кгс/см ²		
		Известко- вый компо- нент	Осадки ЦОС	теплоизоля- ционный компонент	при изгибе	при сжатии	
По предлагаемому способу	1	37	2	1	1	68,5	498
	2	37	2	1	1,5	71,5	505
	3	37	2	1	2	70,4	493
	4	30	2	1	1,5	67,1	490
	5	45	2	1	1,5	66,8	485
Запредельные значения	6	28	2	1	1,5	56,0	361
	7	47	2	1	1,5	60,0	390
	8	37	2	1	0,5	50,5	280
	9	37	2	1	2,5	52,4	350
Прототип	10	70	70% от массы расплава	—	—	61,5	401