

Изобретение относится к металлургическому производству, в частности к технологии переработки доменных шлаков и может быть использовано для получения строительных материалов.

Известен способ переработки шлакового расплава путем послойной его подачи в траншею с последующей обработкой слоев шлакового расплава жидкой средой [1].

При этом обработку слоев шлака в траншее ведут технической водой после предварительного охлаждения шлакового расплава на воздухе в течение 10-20 мин, Расход воды составляет 0,3-0,8 м³ на тонну доменного шлака. Обработку шлакового расплава водой осуществляют при одновременном перемешивании шлака, после чего в траншею подают отвальный шлак и еще раз перемешивают весь массив шлака.

Недостатками известного способа являются низкая гидравлическая активность и неоднородность зернового состава получаемого литого шлакового щебня и нестабильность его структуры.

Недостатки обусловлены тем, что при медленном охлаждении шлакового расплава наряду с образованием кристаллической структуры шлакового щебня происходит силикатный распад шлака в результате полиморфного перехода β -фазы в γ -фазу двухкальциевого силиката ($2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$), что определяет низкую гидравлическую активность получаемого шлакового щебня и неоднородность его структуры.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является способ переработки шлакового расплава путем послойной его подачи в траншею с последующей обработкой слоев шлакового расплава жидкой средой. В качестве жидкой среды при этом способе используется техническая вода. Шлаковый расплав перед обработкой технической водой охлаждается на воздухе в течение 20-30 мин, Охлаждение водой ведут в течение 25-35 мин до температуры расплава, равной 50-60°C [2].

Известный способ не обеспечивает необходимое качество литого шлакового щебня. Щебень получается неоднородным по зерновому составу и нестабильным по структуре. У получаемого шлакового щебня низкая гидравлическая активность, что не позволяет использовать его в качестве активной минеральной добавки в производстве шлакопортландцемента.

Эти недостатки обусловлены тем, что при данном способе переработки шлакового расплава осуществляют медленное охлаждение шлака за счет первоначального естественного охлаждения на воздухе и последующего охлаждения технической водой. Медленное охлаждение шлакового расплава приводит к формированию кристаллической структуры шлакового щебня, которая определяет его низкую гидравлическую активность.

Кроме того, при медленном охлаждении шлакового расплава происходят полиморфные превращения двухкальциевого силиката ($2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$), содержащего в шлаке, что приводит к силикатному распаду шлака, в результате чего снижается гидравлическая активность щебня и нарушается однородность его структуры.

При разработке охлажденного шлакового монолита получают шлаковый щебень, содержащий наряду с мелкими фракциями в большом количестве крупные куски шлака. Такой щебень нуждается в дополнительном дроблении.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа переработки шлакового расплава, путем применения в качестве реагента отходов очистных сооружений титано-магниевого производства.

Техническим результатом, обеспечиваемым настоящим изобретением, является повышение гидравлической активности литого шлакового щебня и однородности его состава. При этом расширяется область эффективного применения получаемого шлакового щебня. Он может быть использован как заполнитель в производстве бетонов высоких марок (марка 400 и выше), что позволит снизить расход цемента, а также как активная минеральная добавка в производстве портландцемента, что позволит снизить расход портландцементного клинкера.

Это достигается тем, что в способе переработки шлакового расплава путем послойной его подачи в траншею с последующей обработкой слоев шлакового расплава жид-

кой средой согласно изобретению, обработку жидкой средой осуществляют сразу после формирования слоя шлакового расплава, а в качестве жидкой среды используют щелочную кальцийсодержащую пульпу центральных очистных сооружений титано-магниевого производства с pH=10-12.

Пульпа центральных очистных сооружений титано-магниевого производства содержит взвешенные вещества в количестве 5413-5867 мг/л, сухой остаток - 20000-24000 мг/л.

В состав пульпы входят, мас. %:

CaCO_3	1,2-1,9
CaO	0,1-0,5
CaCl_2	0,9-1,4
CaSO_4	0,05-0,2
TiO_2	0,1-0,6
Al_2O_3	0,1-0,5
Fe_2O_3	0,2-0,6
MgO	0,1-0,3
SiO_2	0,2-0,8

прочие компоненты

(в основном F^- , SiF_6^{2-})

H_2O 97,00-93,00

Пульпа имеет pH=10-12. Прозрачность пульпы составляет менее 1 %.

Из приведенного состава видно, что в щелочной пульпе содержится большое количество взвешенных веществ, благодаря чему щелочная пульпа имеет в течение длительного времени однородный состав, Взвешенные вещества представляют собой мелкодисперсные частицы в виде гелиевых структур.

Щелочная кальцийсодержащая пульпа высокоминерализована. Содержащиеся в ней мелкодисперсные

частицы оксидов металлов в виде взвешенных частиц являются активными катализаторами процесса кристаллизации, способствующими увеличению количества центров зарождения кристаллов в процессе охлаждения шлакового расплава и выделению минералогических фаз, обладающих повышенной гидравлической активностью.

Наличие в пульпе катионов Ca^{2+} способствует росту кристаллов. Присутствующие в щелочной пульпе ионы F^- и OH^- предохраняют растущие кристаллы от резорбции в периоды истощения питательной среды или изменения термодинамических факторов гетерогенного равновесия.

Таким образом, при обработке огненно-жидкого шлака щелочной кальцийсодержащей пульпой происходит гетерогенизация шлакового расплава катализаторами и минерализаторами, содержащимися в пульпе, которые с одной стороны ускоряют образование зародышей кристаллов, с другой - препятствуют дальнейшему росту кристаллов. Совокупность факторов увеличения числа фазовых границ и минерализующей роли компонентов пульпы позволяет получить мелкокристаллическую структуру шлакового щебня.

При быстром охлаждении шлакового расплава наступает резкое возрастание вязкости в небольшом интервале температур, в результате чего быстро подавляется скорость кристаллизации в расплаве. Поэтому, несмотря на высокую кристаллизационную способность, шлаки, остывающие в таких условиях, содержат значительное количество стекловидной фазы. Следовательно, быстрое охлаждение шлакового расплава при обработке его щелочной кальцийсодержащей пульпой обеспечивает одновременное формирование мелкокристаллической и стекловидной структуры шлакового щебня, что обеспечивает его высокую гидравлическую активность.

В щелочной пульпе титано-магниевого производства содержится большое количество соединений кальция, таких как карбонат кальция, хлорид кальция, сульфат кальция, гидроксид кальция, которые насыщают шлаковый расплав окисью кальция, необходимой для образования силикатов кальция, способствующих повышению гидравлической активности шлакового щебня.

При обработке шлакового расплава щелочной пульпой кальций вступает в реакцию с серой и связывает ее с образованием гипса, получаемого в качестве попутного продукта.

Щелочи, содержащиеся в пульпе, также повышают гидравлическую активность шлакового щебня. Это объясняется тем, что введение в шлаковый расплав катионов кальция и магния, имеющих низкую энергию связи с кислородом, приводит к распаду кремнекислородной сетки на отдельные участки в структуре шлака и снижению химической стойкости шлака, в результате чего повышается растворимость шлакового щебня в процессе гидратации.

Способ осуществляют следующим образом.

Шлаковый расплав поступает на шлаковый двор в шлаковозных ковшах. Огненно-жидкий шлак с температурой 1350-1400°C сливается из ковша в сухую траншею. Розлив шлака в траншею осуществляют слоями толщиной 160-250 мм. Сразу же после формирования слоя шлака на него подают щелочную кальцийсодержащую пульпу центральных очистных сооружений титано-магниевого производства. Операция обработки шлакового расплава пульпой длится 25-35 минут. После обработки пульповой шлак выдерживают на воздухе до полного удаления пара и высыхания слоя.

При обработке щелочная кальцийсодержащая пульпа, соприкасаясь с раскаленным шлаком, нагревается. Происходит взаимодействие компонентов пульпы с раскаленным шлаком. Обработка шлакового расплава щелочной кальцийсодержащей пульпой без предварительного охлаждения на воздухе дает возможность поддерживать температуру в толще шлака достаточно высокой в течение времени, необходимого для полного насыщения шлака окисью кальция, кремнеземом и другими компонентами пульпы с образованием гидравлически активных соединений, таких как силикаты кальция, алюминаты кальция, алюмоферриты кальция и других, повышающих гидравлическую активность получаемого шлакового щебня.

Содержащиеся в щелочной пульпе примеси ряда элементов, таких как хром, магний, железой медь, являются стабилизирующими добавками. Они обеспечивают кристаллохимическую стабилизацию активной β -фазы двухкальциевого силиката, предотвращая этим силикатный распад шлака.

Быстрое охлаждение шлака способствует возникновению термонапряженного состояния твердого тела. Возникающие при резком охлаждении температурные градиенты, величины которых могут быть весьма велики в силу низкой тепло и температуропроводности шлака, сопровождаются образованием градиентов напряжений. Так как релаксационные процессы протекают в шлаках медленно, градиенты напряжений приводят к созданию в шлаковом монолите микротрещин. Последние перерастают в макротрещины, вызывая разрушение шлакового монолита (термоударное дробление).

Одновременно щелочная кальцийсодержащая пульпа попадает в микро- и макротрещины шлакового монолита. При этом продолжается взаимодействие компонентов пульпы с остывающим шлаком.

Быстрое охлаждение шлака в траншее способствует также быстрому прохождению температурного интервала полиморфных превращений двухкальциевого силиката из β -фазы в γ -фазу. Этим достигается термостабилизация структуры шлакового щебня.

Заливка следующего слоя шлакового расплава и его обработка и охлаждение чередуются, пока не будет заполнена траншея. После окончания заливки и охлаждения

шлакового массива до температуры 50-60°C шлак разрабатывается экскаватором. При разработке монолиты дополнительно разрушаются по макротрещинам, в результате чего получается шлаковый щебень с устойчивой структурой. Шлаковый щебень однороден и по зерновому составу, так как у него при сохранении полидисперсного состава не содержится крупных частиц более 70 мм, а содержание частиц менее 70 мм увеличивается. Такой шлаковый щебень пригоден для реализации и в качестве заполнителя при производстве бетона и в качестве активной минеральной добавки при производстве портландцемента.

Пример.

Щелочную кальцийсодержащую пульпу, поставщиком которой является Запорожский титано-магниевый комбинат, доставляют потребителю, которым является Запорожский комбинат "Запорожсталь". На шлаковом

дворе пульпу сливают в цистерны или короба емкостью 25 м и более. Щелочная пульпа имеет плотность 1,04-1,1 г/см.

Расплав доменного шлака поступает на шлаковый двор в шлаковозных составах по 8-10 ковшей вместимостью 16,5 м³ каждый. Кантуются по два ковша одновременно. Слив шлака из партии ковшей (8-10 единиц) длится 20-35 минут. При сливе шлака ковши наклонены под углом 45-90°, что обеспечивает их полное опорожнение. Шлак заливают в траншею слоями толщиной 160-250 мм. Каждый слой шлака заливается щелочной кальцийсодержащей пульпой, которая подается титановыми насосами ТН-100, ТН-70 из цистерн или коробов в количестве 0,5-0,9 м³ на тонну шлака. Операция охлаждения шлакового расплава пульпой длится 25-35 минут. Затем подачу пульпы прекращают и шлак выдерживают в течение 50-80 минут. За это время успевает испариться влага и следующую партию шлака сливают на сухую поверхность. Для заполнения траншеи осуществляют 25 заливок доменного шлакового расплава. При этом последний слой шлака находится на 1 метр ниже уровня головки рельса постановочных путей, что предотвращает попадание брызг жидкого шлака при очередном его сливе на буксы и смазочную систему шлаковозов. Послойно залитый и охлажденный шлак в траншее разрабатывается экскаватором.

Предлагаемым способом переработки шлакового расплава получена партия литого шлакового щебня. Для проведения сравнительных испытаний была получена одна партия литого шлакового щебня по способу, выбранному в качестве прототипа. Из каждой партии отбирались пробы. У проб определяли фракционный состав (3-10 мм, 10-20 мм, 20-40 мм, 40-70 мм, 70-120 мм).

Фракционный состав шлакового щебня, полученного предлагаемым способом и известным способом, приведен в таблице 1. Как видно из приведенных данных, переработка шлакового расплава по предлагаемому способу обеспечивает у получаемого шлакового щебня при сохранении полифракционного состава увеличение доли фракций 3-10 мм, 10-20 мм, 20-40 мм за счет исключения доли фракции выше 70 мм.

Проводились испытания по исследованию устойчивости структуры шлакового щебня против распада, которая определялась потерей массы при пропаривании, выраженной в процентах к начальной массе пробы. Данные по стабильности структуры приведены в таблице 1. Снижение потерь массы при испытании до уровня 2,8% свидетельствует о повышении устойчивости структуры получаемого щебня.

Проводились сравнительные испытания портландцементов, в которых в качестве активной минеральной добавки использовался литой шлаковый щебень, полученный предлагаемым и известным способом. Шлаковый щебень вводился в состав смеси для получения шлакопортландцемента в количестве 45% (мас.) и в состав смеси для получения портландцемента с минеральной добавкой в количестве 20% (мас),

Для приготовления портландцементов исходные материалы (портландцементный клинкер, шлаковый щебень и гипс) предварительно размолотые в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 3000 см²/г смешивают в заданном соотношении и затворяют водой (В/т=0,4) до получения теста нормальной густоты. Образцы размером 4 x 4 x 16 см формуют, уплотняя вибрированием и испытывают на прочность при сжатии и изгибе после 28 суток твердения в водной среде, а также определяют сроки схватывания на приборе Вика. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Из таблицы видно, что сроки схватывания у шлакопортландцемента и у портландцемента с минеральными добавками с использованием щебня, полученного предлагаемым способом лучше, так как сокращается время до начала схватывания, а также меньше разрыв во времени между началом и концом схватывания. Значительно выше у этих портландцементов предел прочности на изгиб и сжатие в 28 суточный период затвердевания, что свидетельствует о высокой гидравлической активности получаемого шлакового щебня.

Проводились также сравнительные испытания бетона, в который шлаковый щебень, полученный предлагаемым и известным способами, вводился как заполнитель.

Для получения бетона готовили смесь компонентов, содержащие в качестве цемента - шлакопортландцемент № 400 в количестве 20% (мас), заполнитель из литого шлакового щебня в количестве 70% (мас) и воду в количестве 10% (мас). Были изготовлены две смеси смеси № 1, в которую вводился шлаковый щебень, полученный предлагаемым способом, и смесь № 2, в которую вводился шлаковый щебень, полученный известным способом.

Для получения сравнительных данных в сопоставимых условиях смеси готовили равноподвижными при содержании воды, обеспечивающей одинаковую удобоукладываемость по осадке стандартного конуса 2-3 см.

Компоненты смесей перемешивали обычным способом в смесителе и формовали на виброплощадке образцы размером 10 x 10 x 40 см для определения физико-механических свойств бетона. Образцы пропаривали при 100°C по режиму 3+10+3 ч (подъем температуры, изотермическая выдержка, охлаждение) и испытывали в возрасте 28 суток последующего твердения в нормальных условиях.

Показатели физико-химических свойств бетона по результатам испытаний представлены в таблице 3. Из таблицы видно, что использование в бетоне в качестве заполнителя шлакового щебня, полученного предлагаемым способом позволяет улучшить специальные свойства бетона - повысить прочность бетона на сжатие и изгиб в 28 суточный период затвердевания. Марочная прочность бетона с использованием шлакового щебня, полученного предлагаемым способом, возрастает на 200 кгс/см².

Таблица 1

Способ переработки шлакового расплава	Фракционный состав литого шлакового щебня, мас. %					Устойчивость структуры шлакового щебня по потере массы при испытании по ГОСТУ
	3–10 мм	10–20 мм	20–40 мм	40–70 мм	70–120 мм	
1. Обработка шлакового расплава щелочной кальцийсодержащей пульпой титано-магниевого производства	24	27	29	20	–	2.8
2. Обработка шлакового расплава водой	14	19	21	20	26	4.2

Таблица 2

Портланд-цемент	Активная минеральная добавка	Количество вводимого шлакового щебня, % /мас/	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность через 28 сут., МПа	
			начало	конец	при сжатии	при изгибе
Шлако-портланд-цемент	щебень, получаемый при обработке шлакового расплава щелочной пульпой	45	4-20	4-55	39,2	5,4
Шлако-портланд-цемент	щебень, получаемый при обработке шлакового расплава технической водой /прототип/	45	5-00	5-50	32,8	4,9
Портланд-цемент с минеральной добавкой	щебень, получаемый при обработке шлакового расплава щелочной пульпой	20	3-45	4-15	52,4	6,0
Портланд-цемент с минеральной добавкой	щебень, получаемый при обработке шлакового расплава технической водой /прототип/	20	4-15	5-05	48,2	5,8

Таблица 3

Бетонная смесь	Заполнитель	Количество вводимого шлакового щебня, % /мас/	Марка бетона по прочности на сжатие, Р кгс/см ²	Прочность через 28 суток, МПа	
				при сжатии	при изгибе
Смесь № 1	щебень, получаемый при обработке шлакового расплава щелочной пульпой	70	500	50,8	6,4

Бетонная смесь	Заполнитель	Количество вводимого шлакового щебня, % /мас/	Марка бетона по прочности на сжатие, R кгс/см ²	Прочность через 28 суток, МПа	
				при сжатии	при изгибе
Смесь № 2	щебень, получаемый при обработке шлакового расплава технической водой /прототип/	70	300	30,8	5,9