

МЕТАЛУРГІЯ ЧАВУНУ

УДК 669.162.21

© Кравченко В.П.¹, Тараніна Е.В.²

ПОЛУЧЕНИЕ ПЦ КЛИНКЕРА ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Путем обжига при разных температурных режимах двухкомпонентной сырьевой смеси, состоящей из отходов металлургического производства (отвальные доменные шлаки + «хвосты» известняка, взятых в соотношении 2:3, соответственно), получены пробы клинкера, химанализ которых показал соответствие их химсостава химсоставу стандартного клинкера. Лабораторными испытаниями установлены высокие прочностные показатели всех проб опытного клинкера. На основании полученных результатов исследований по получению портландцемента (ПЦ) клинкера из отходов металлургического производства была разработана технологическая схема (линия), в которой предусматривается производство ПЦ клинкера с высоким гидравлическим модулем ($m = 2,37$) из двухкомпонентной сырьевой смеси: 40% отвальные шлаки + 60% «хвосты» известняка со значительным эколого-экономическим эффектом.

Ключевые слова: доменные граншлаки, клинкер, известняк, химсостав, прочность, технология, отвальный шлак, «хвосты» известняка, ПЦ клинкер, механоактивация, дисперсное измельчение.

Кравченко В.П., Тараніна О.В. Виготовлення ПЦ клінкера з відходів металургійного виробництва. Шляхом обжигу при різних температурних умовах двохкомпонентної сировинної суміші, складеної з відходів металургійного виробництва (відвальні доменні шлаки + «хвосты» вапняка, взяті у співвідношенні 2:3, відповідно), отримані проби клінкера, хіманаліз яких показав відповідність їх хімсоставу хімсоставу стандартного клінкера. Лабораторними випробуваннями встановлені високі показники міцності усіх проб експериментального клінкера. Виходячи з результатів досліджень по отриманню ПЦ клінкеру з відходів металургійного виробництва, була розроблена технологічна схема (лінія), в якій передбачається отримання ПЦ клінкера з високим гідравлічним модулем ($m = 2,37$) з двохкомпонентної сировинної суміші: 40% відвальний шлак + 60% «хвосты» вапняку із значним еколого-економічним ефектом.

Ключові слова: доменні граншлаки, клінкер, вапняк, хімсостав, міцність, технологія, відвальний шлак, «хвосты» вапняку, ПЦ клінкер, механоактивация, дисперсне подрібнення.

V.P. Kravchenko, O.V. Taranina. Receiving clinker from iron and steel production wasters. By means of burning at different temperature conditions of a two-component raw mix consisting of iron and steel production wastes: blast-furnace slags wastes - limestone wastes ratio of 2:3, correspondingly, clinker samples were obtained, chemical analysis of which showed correspondence of their chemical composition to the chemical composition of the standard clinker. Laboratory testing proved high strength values for all the clinker samples. Processing of metallurgical wastes that are accumulated in the dumps in large quantities and have harmful effects on the environment, is relevant now, especially for low-cost PC (Portland cement) clinker production, the production of which

¹ канд. техн. наук, ЧП «Эра плюс», г. Мариуполь

² ст. преподаватель, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, elvl01@yandex.ru

by existing technologies is expensive and energy consuming, accompanied by a significant consumption of natural resources and energy, harmful emissions of dust and gas in the atmosphere. The aim is to develop the technological scheme of PC clinker production. The hydraulic module ($m = 2,37$) of 2-component mixtures of raw materials: 40% of slag waste + 60% of limestone waste has been defined. Mechanical activation of cement components has been found to promote the blast furnace slags activity. It has been stated that slags should be subjected to fine grinding ($S \geq 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$) while PC clinker should be subjected to fine crushing ($S = 0,3 \text{ m}^2/\text{g}$). Jet grinding can reduce 4-5 times the content of expensive clinker in cement, and reduce 4-5 times CO_2 emissions. The process for producing clinker from metallurgical wastes and cement production from blast furnace slag are protected by patents of Ukraine.

Keywords: blast-furnace, limestone, chemical analysis, strength, technology, waste slag, limestone waste, PC clinker, mechanical activation, dispersion grinding.

Постановка проблеми. Переработка отходов металлургического производства в виду их накопления в отвалах и вредного воздействия на экологию является востребованной для проведения исследований, например, в разработке технологии получения дешевого вяжущего материала. Учитывая, что на сегодняшний день производители вяжущих материалов (цемента) являются одними из наибольших потребителей природных ресурсов и энергии и наибольшими поставщиками пыли и газа в атмосферу, разработка технологии получения вяжущего материала на основе переработки вторичного сырья – отходов производства со сниженными при этом себестоимостью и вредными выбросами в атмосферу – является актуальной.

Доменные шлаки используются в цементной промышленности при получении шлакопортландцементов (ШПЦ), куда они входят как добавки к портландцементу клинкеру. В данной работе была поставлена задача использования доменных отвальных шлаков и «хвостов» известняка, являющихся отходами металлургического производства, в качестве исходного и дешевого сырья для получения непосредственно клинкера.

Анализ последних достижений и публикаций. В существующих технологических схемах изготовления вяжущего материала (цемента) используются природные материалы, добавляемые карьерным способом [1], что увеличивает себестоимость конечного продукта при высоких энергозатратах и высоких вредных выбросах в атмосферу CO_2 (на 1 т цемента 1-1,2 т CO_2) [2].

Известна технологическая схема получения цемента, где один из компонентов сырьевой смеси – глина – заменяется вторичным материалом – доменным шлаком [2] в шлакопортландцементях (ШПЦ). Это более экономичный вариант получения цемента, но энергозатраты и вредные выбросы в атмосферу остаются высокими.

Известна также технология получения из доменного шлака вяжущего материала (бесклинкерный цемент) путем тонкодисперсного измельчения граншлака [3]. Но в этой технологии используются не отвальные шлаки, а качественные граншлаки, т. е. не предусматривается переработка отвальных шлаков.

Целесообразность изготовления клинкера из отходов металлургического производства (отвальные шлаки + «хвосты» известняка) аналитически обоснована в источниках [4, 5].

Цель работы – получение дешевого вяжущего материала (ПЦ клинкера) путем переработки отвальных шлаков и снижение вредных выбросов CO_2 в атмосферу.

Изложение основного материала. С целью проверки обоснований источников [1, 2] в ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет» в лаборатории кафедры ТМП была проведена экспериментальная работа по получению клинкера из отходов металлургического производства.

Тонко измельченная сырьевая смесь, состоящая из 2-х весовых частей отвального доменного шлака металлургического комбината ММК им. Ильича и 3-х весовых частей «хвостов» известняка Комсомольского рудоуправления, подвергалась обжигу в электрической печи Таммана. Обжиг проводился при 3-х температурных режимах с плавлением смеси до тестообразного состояния. Графики температурных режимов обжига экспериментальной сырьевой смеси приведены на рис. 1.

Все пробы сырьевой двухкомпонентной смеси обжигались при следующих температурах (рис. 1): клинкер А – нагрев до 1540°C , охлаждение в воздушно-капельной среде; клинкер Б –

нагрев до 1740°C, охлаждение с печью; клинкер В – нагрев до 1650°C, выдержка при $t = 1650^\circ\text{C}$ в течение 20 мин и последующее охлаждение на воздухе.

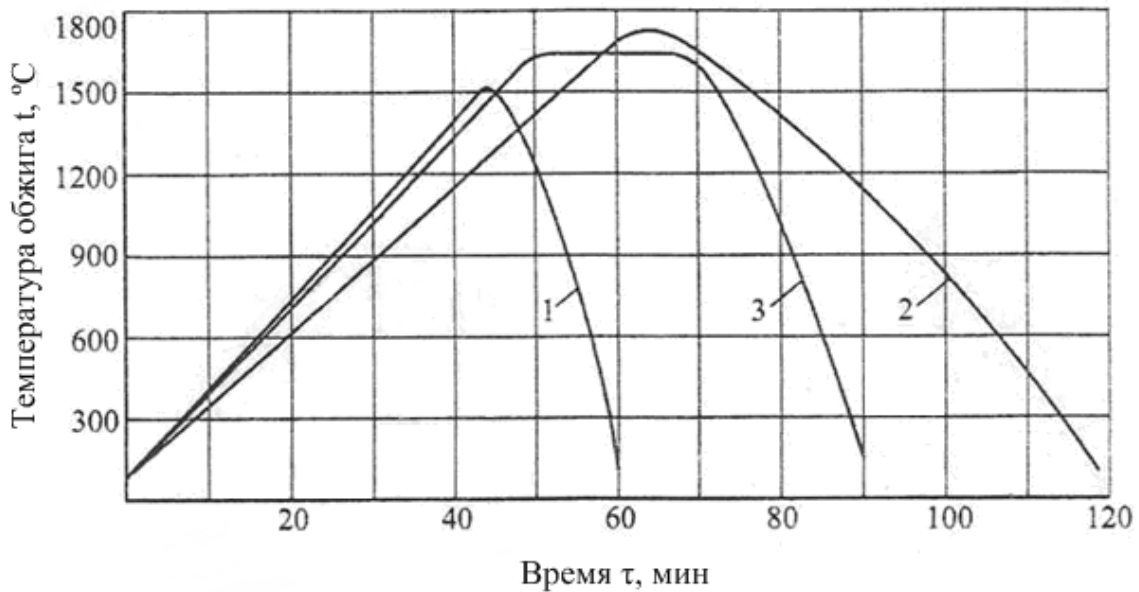


Рис. 1 – Температурные режимы обжига сырьевой клинкерной смеси: 1 – клинкер А; 2 – клинкер Б; 3 – клинкер В

После измельчения в лабораторной планетарной мельнице FRITSCH был проведен анализ химсостава всех 3-х проб полученного экспериментального клинкера в химической лаборатории металлургического комбината ММК им. Ильича. Результаты химических анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химические составы клинкера расчетного, экспериментального (А, Б, В) и стандартного

№ п/п	Наименование клинкера	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Прочие	
1	Расчетный	64,74	22,32	4,15	0,68	6,47	
2	Экспериментальный	А	64,0	27,0	4,0	0,66	4,34
3		Б	65,6	26,3	5,2	0,41	2,49
4		В	67,0	26,6	4,0	0,72	1,69
5	Стандартный	63-67	21-24	4-7	2-4	-	

При сравнении химических составов клинкера, полученного путем расчета [4, 5], и клинкера, полученного в проведенном эксперименте, видно их соответствие химическому составу стандартного клинкера. Например, содержание основного в клинкере минералообразующего оксида CaO в расчетном и опытном (А, Б, В) клинкерах находится в пределах, установленных для стандартного клинкера: 63-67% [1].

Для установления степени дисперсности измельченного в планетарной лабораторной мельнице FRITSCH порошка опытного клинкера был проведен гранулометрический анализ на лазерном приборе Multisizer 3 в лаборатории Запорожского абразивного комбината. Полученное при этом распределение микронизированных частиц по размерам в измельченной пробе опытного клинкера отображается гистограммой, приведенной на рис. 2.

Содержание фракций в порошке опытного клинкера приведено в табл. 2.

Как видно на рис. 2, весь порошок опытного клинкера находится в области мелких частиц, что подтверждается табл. 2, согласно которой измельченная проба опытного клинкера содержит 50% зерен более 5,44 мкм и 0,1% зерен более 26 мкм. Это свидетельствует о высокой степени дисперсности измельченного порошка опытного клинкера. На гистограмме рис. 2 вид-

но, что в основном вся масса порошка клинкера стоит из частиц размером менее 25 мкм. Гранулометрический анализ показал, что зерновой ряд измельченного опытного клинкера находится в активном диапазоне частиц.

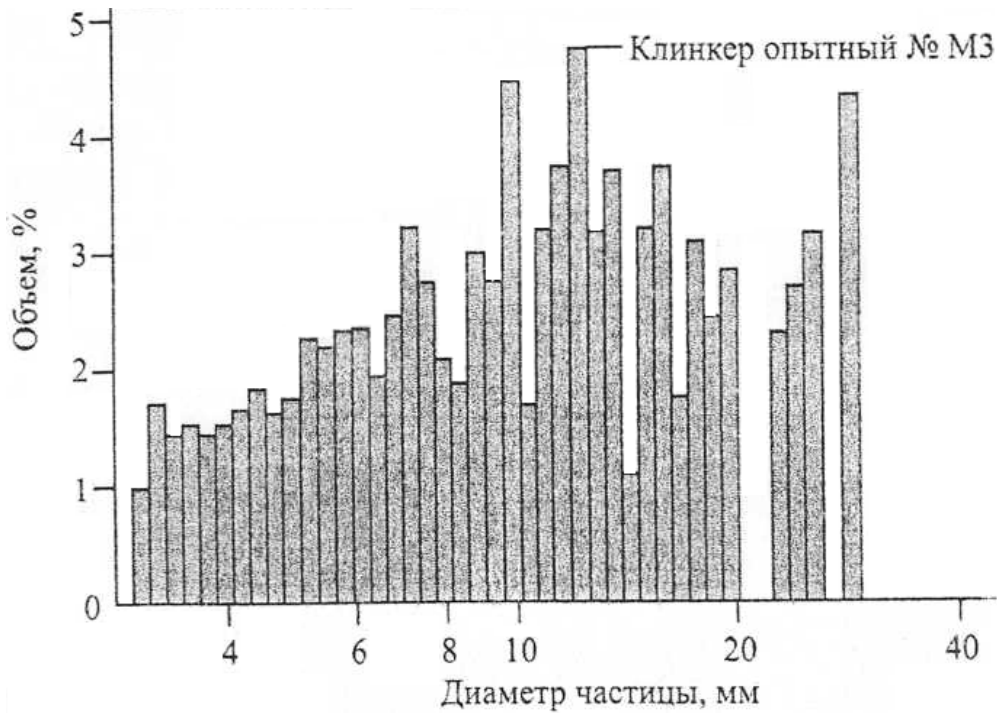


Рис. 2 – Гистограмма распределения частиц по размерам в порошке опытного клинкера

Таблица 2

Содержание фракций в порошке опытного клинкера

Наименование материала	S, м ² /г	Содержание фракции, % мкм					
		>0,1	>3	>25	>50	>75	>95
Клинкер опытный	0,58	26,06	13,28	7,06	5,44	4,59	4,16

Исходя из гранулометрического анализа, был вычислен средний диаметр частиц порошка опытного клинкера, который составил $d = 11.4$ мкм. Величина удельной поверхности $S = 0,58$ м²/г (прибор Т-3) и величина среднего диаметра частиц $d = 11,4$ мкм свидетельствует о степени дисперсности измельченного порошка опытного клинкера. Можно предположить, что прочностные показатели измельченных проб опытного клинкера будут высокими, как у механоактивированных цементов – порядка 600 кг/см² [4, 5].

Прочностные испытания образцов опытного клинкера (А, Б, В) были проведены в лаборатории Донецкого «ПромстройНИИпроекта». Диаграммы сжатия из трех проб (А, Б, В) опытного клинкера приведены на рис. 3.

Результаты прочностных испытаний образцов из проб опытного клинкера представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что образцы (А, Б, В) опытного клинкера, полученного из отходов металлургического производства (отвальные шлаки + «хвосты» известняка, взятые в соотношении 2:3, соответственно), обладают высокими прочностными характеристиками: 500-651 кг/см².

Высокие прочностные характеристики всех проб опытного клинкера можно объяснить высокой степенью дисперсности ($S = 0,58$ м²/г), измельченных перед затворением проб клинкера в мельнице FRITSCH.

Это увеличило реакционную способность опытного клинкера. Разницу в прочностных показателях проб опытного клинкера можно объяснить разными температурными режимами обжига сырьевой клинкерной смеси. Клинкер В, показавший наибольшую прочность

(651 кг/см, табл. 2) после нагрева до $t = 1650^{\circ}\text{C}$ в отличие от проб А и Б, подвергался выдержке при этой температуре в течение 20 минут.

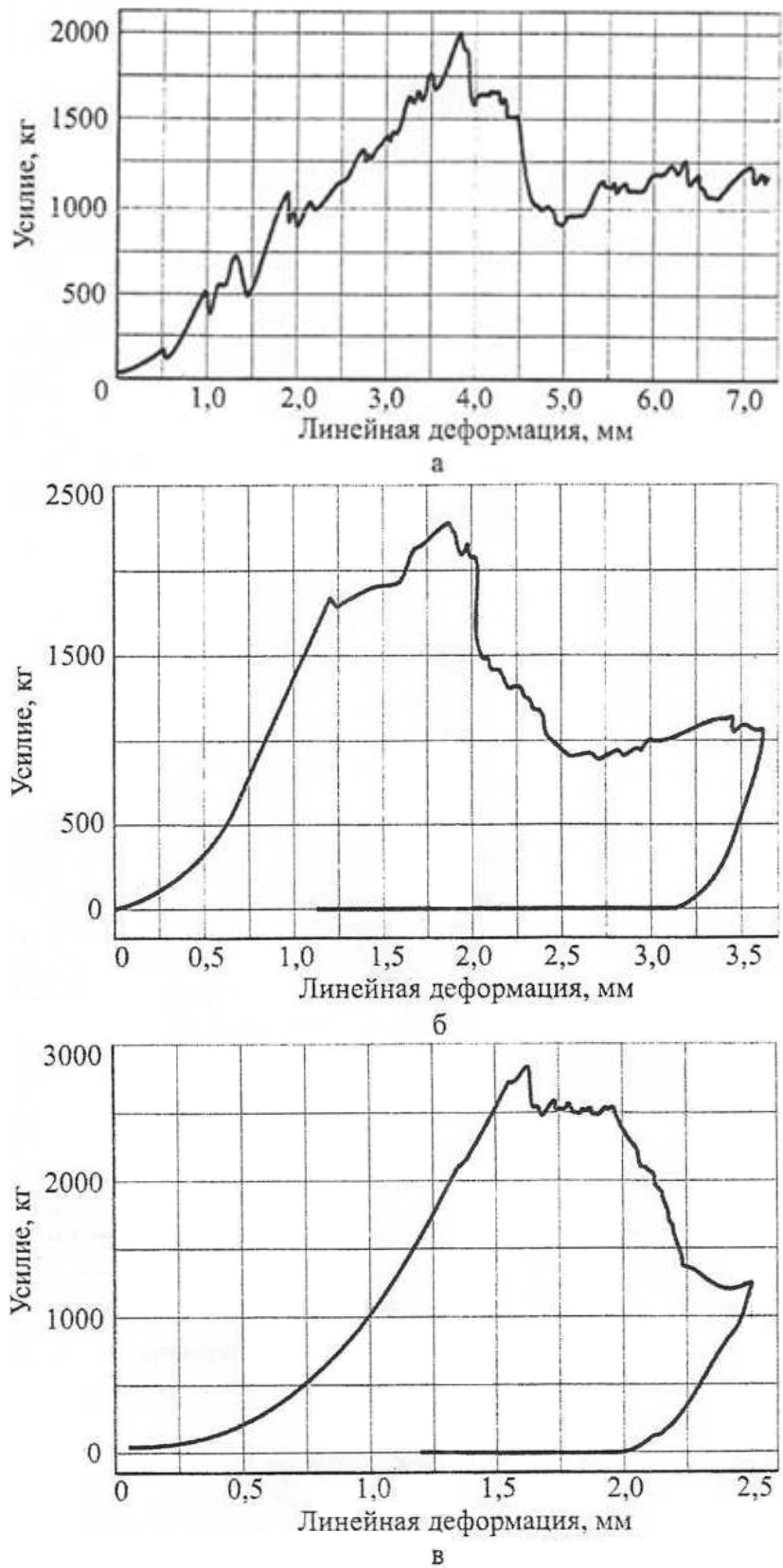


Рис. 3 – Диаграммы сжатия опытных образцов клинкера: а – клинкер А; б – клинкер Б; в – клинкер В

Таблица 3

Результаты прочностных испытаний образцов из опытного клинкера

№п/п	Наименование проб	Удельная поверхность, м ² /г	Водоцементное отношение	Прочность после 28 суток, кг/см ²
1	Клинкер А	0,58	0,4	500
2	Клинкер Б	0,58	0,4	572
3	Клинкер В	0,58	0,4	651

Это способствовало более полному протеканию реакций минералообразования, что вполне коррелирует с химическими анализами проб опытного клинкера (табл. 1). В клинкере В самое высокое содержание основного минералообразующего оксида СаО – 67% (табл. 1), который определяет в основном прочность клинкера.

Положительные результаты проведенных экспериментов послужили основанием для разработки технологической линии.

Для получения ПЩ клинкера из вторичного сырья – отходов металлургического производства – было выполнено аналитическое исследование способа и определен расчет гидравлический модуль ($m = 2,37$) ожидаемого ПЩ клинкера при использовании в двухкомпонентной сырьевой смеси 60% отвальных шлаков + 40% «хвостов» известняка [5]. Было также установлено положительное влияние на активность доменных шлаков и цементов механоактивации, причем, было установлено, что тонкодисперсному измельчению надо подвергать шлаки ($S \geq 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$), а ПЩ клинкер – тонкому ($S = 0,25 - 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$) [5]. Это позволяет при одинаковых показателях активности (прочности) значительно (20-25% вместо 95%) сократить в цементе содержание дорогостоящего и энергоемкого при производстве клинкера [6]. Следовательно, введение в технологической линии дисперсного измельчения доменного шлака позволит снизить расход клинкера в 4-5 раз, не снижая марку получаемого цемента. Учитывая результаты проведенных исследований [5, 6] была разработана технологическая схема (линия) получения клинкера-цемента из отходов металлургического производства (см. рис. 4)

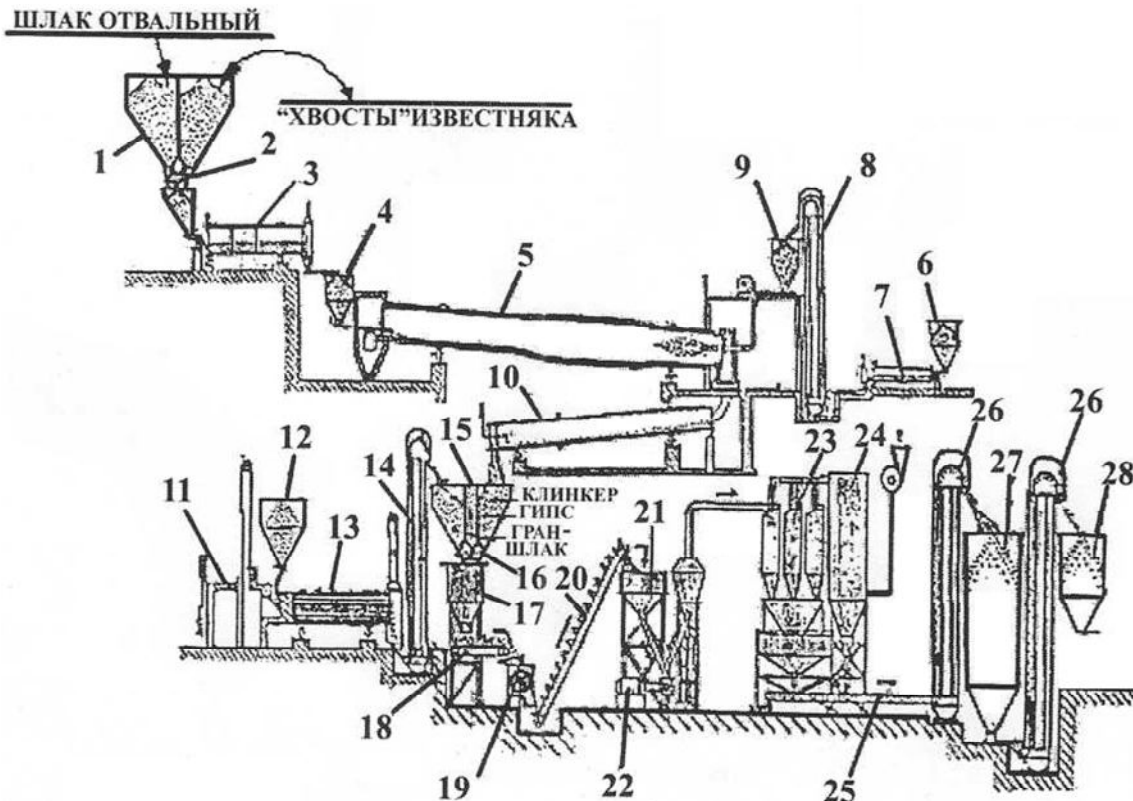


Рис. 4 – Технологическая линия получения клинкера-цемента

Технологическая линия имеет участок изготовления клинкера и участок изготовления цемента.

На участке получения клинкера установлен бункер 1 для исходных компонентов отвальных шлаков и отходов от подготовки известняка для аглодоменного производства, то есть «хвостов» – фракция менее 10 мм, дозатор 2, мельница 3, для получения сырьевой смеси, накопительный бункер 4, вращающаяся печь 5, бункер мелкого угля 6, мельница помола угля 7, элеватор 8, накопительный бункер пылевидного угля 9, охладитель 10.

На участке помола цемента расположено сушильное отделение граншлака, которое включает угольную топку 11 для генерации горячих газов для сушки граншлака, бункер граншлака 12, сушильный барабан 13, элеватор 14, бункер приемный 15 для компонентов цемента, дозатор компонентов цемента 16, бункер накопительный 17 для сырьевой цементной смеси, питатель 18, дробилка (например, двухроторная) 19, ковшовый элеватор 20, струйная мельница 21, компрессор 22, циклон 23, рукавный фильтр 24, питатель 25, элеватор 26, бункер цемента накопительный 27, бункер отгрузки цемента 28.

Изготовление цемента на предлагаемой линии из отходов металлургического производства осуществляется следующим образом: отвальные шлаки и отходы переработки известняка «хвосты» загружаются в бункер 1, откуда через дозатор 2 подаются в мельницу 3 для помола в сырьевую смесь (муку), которая через накопительный бункер 4 попадает во вращающуюся печь 5, где образуются минералы клинкера при соответствующей температуре, создаваемой горением, например, подающегося из бункера 9 пылевидного угля, получаемого помолом в мельнице 7 мелкого угля из бункера 6 и подаваемого после помола элеватором 8 в накопительный бункер 9. Из вращающейся печи 5 образовавшиеся минералы клинкера поступают в охладитель 10, откуда могут подаваться как на склад клинкера, так и на участок помола цемента.

На участке помола цемента граншлак из бункера 12 подается в сушильный барабан 13, в котором используется тепло газов, отходящих из угольной топки 11.

После сушки граншлак элеватором 14 подается в приемный бункер 15, куда также подается гипс и клинкер. Через дозатор 16 цементные компоненты подаются в накопительный бункер 17, откуда питателем 18 в дробилку 19 для предварительного измельчения компонентов цемента, что будет способствовать повышению производительности мельницы тонкодисперсного измельчения 21, которая загружается ковшовым элеватором 20 и работает на сжатом воздухе от компрессора 22.

Измельченный цемент проходит двухступенчатое осаждение в циклонах 23 и фильтре 24, после которых цемент питателем 25 и элеватором 26 подается в бункер накопительный 27 и в бункер для отгрузки 28.

Способ получения клинкера из отходов металлургического производства и технологическая линия изготовления цемента с использованием тонко дисперсного измельчения доменных шлаков защищены патентами Украины [5, 7].

Выводы

1. Экспериментом установлена целесообразность производства клинкера из отходов металлургического производства: отвальные доменные шлаки + «хвосты» известняка, взятые в соответствии 2:3, соответственно.
2. Установлено соответствие химсостава опытного клинкера химсоставу стандартного клинкера.
3. Образцы опытного клинкера имеют высокие прочностные характеристики.
4. Установлено влияние температурного режима обжига проб сырьевой смеси опытного клинкера на его прочностные показатели.
5. Установлено положительное влияние активации (высокой дисперсности) на гидравлическую активность образцов опытного клинкера.
6. Установлена возможность получения клинкера с высоким гидравлическим модулем из отходов металлургического производства – отвальных доменных шлаков и «хвостов» известняка, разработана технологическая линия получения дешевого вяжущего материала (цемента).
7. Использование струйного измельчения (механоактивации) компонентов цемента позволяет снизить содержание дорогостоящего клинкера в цементе в 4-5 раз.
8. Производство цемента по предлагаемой технологии снижает эмиссию CO₂ в атмосферу в разы.

9. Предлагаемый вариант получения клинкера-цемента со значительным эколого-экономическим эффектом целесообразен для его практического внедрения в производство.

Список использованных источников:

1. Колокольников В.С. Производство цемента / В.С. Колокольников. – М. : Высшая школа, 1970. – 287 с.
2. Теория цемента // Всеукраинская техническая газета. – 2005. – № 50 (154). – С. 7.
3. Кравченко В.П. Гидравлическая активность доменных шлаков / В.П. Кравченко, В.А. Струтинский // Сталь. – 2007. – № 1. – С. 94-95.
4. Рациональный вариант получения клинкера (цемента) из доменных шлаков / В.П. Кравченко, П.И. Пилов, Л.Ж. Горобец, Н.С. Прядко // Обогащение полезных ископаемых. – Днепропетровск, 2010. – № 4. – С. 23-27.
5. Пат. 35038 Україна, МПК С 04 В 7/00. Спосіб виготовлення клінкера / В.С. Бойко, В.П. Кравченко, В.А. Струтинський, В.И. Трубніков, О.В. Савощенко. – № u200805234; заявл. 22.04.08; опубл. 26.08.08, Бюл. № 16. – 4 с.
6. Кравченко В.П. Обґрунтування параметрів струминного подрібнення при переробці і збагаченні доменних шлаків : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.15.08 / В.П. Кравченко; ДВНЗ «Нац. гірн. ун-т». – Дніпропетровськ, 2013. – 20 с.
7. Пат. 36800 Україна, МПК С 04 В 7/00. Технологічна лінія для виготовлення цементу / С.А. Матвієнко, В.П. Кравченко, В.А. Струтинський, В.И. Трубніков, О.В. Савощенко. – № u200806294; заявл. 13.05.08; опубл. 10.11.08, Бюл. № 21. – 4 с.

References:

1. Kolokolnikov V.S. *Proizvodstvo tsementa* [Manufacture of cement]. Moscow, Higher school Publ., 1970. 287 p. (Rus.)
2. Teoriia tsementa [Cement theory]. *Vseukrainskaia tekhnicheskaia gazeta – Ukrainian technical newspaper*, 2005, no. 50, p. 7. (Rus.)
3. Kravchenko V.P., Strutinsky V.A. *Gidravlicheskaia aktivnost' domennykh shlakov* [Hydraulic activity blast furnace slag]. *Stal' – Steel*, 2007, no. 1, pp. 94-95. (Rus.)
4. Kravchenko V.P., Pilov P.I., Gorobets L.J., Pryadko N.S. *Ratsional'nyi variant polucheniia klinkera (tsementa) iz domennykh shlakov* [Rational option for producing clinker (cement) from blast furnace slag]. *Obogashchenie poleznykh iskopaemykh – Mineral enrichment*, 2010, no. 4, pp. 23-27. (Rus.)
5. Boyko V.S., Kravchenko V.P., Strutinsky V.A., Trubnikov V.I., Savoshchenko A.V. *Sposob izgotovleniia klinkera* [Method of manufacture of the clinker]. Patent UA, no. 35038, 2008. (Ukr.)
6. Kravchenko V.P. *Obosnovanie parametrov struinogo izmel'cheniia pri pererobotke i obogashchenii domennykh shlakov*. Avtoref. diss. kand. techn. nauk [Substantiation of the parameters of jet milling in the processing and milling of blast furnace slag. Thesis of cand. tech. sci. diss.]. Dnepropetrovsk, 2013. 20 p. (Ukr.)
7. Matvienko S.A., Kravchenko V.P., Strutinsky V.A., Trubnikov V.I., Savoshchenko A.V. *Tekhnologicheskaia liniia dlia izgotovleniia tsementa* [Technological line for cement production]. Patent UA, no. 36800, 2008. (Ukr.)

Рецензент: В.А. Маслов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 03.10.2016