

*Д-р хим. наук Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова
(Харьковский национальный автомобильно-дорожный
университет г. Харьков, Украина)*

Шлакощелочные вяжущие с использованием отвального доменного шлака и метасиликата натрия

Введение

За время существования металлургических заводов рядом с ними накопилось огромное количество шлаков. Давно известно, что даже старые, уже выведенные из эксплуатации отвалы, вредно влияют на атмосферу, гидросферу и почвенный покров окружающей местности, а через них — на состояние флоры, фауны и здоровье людей [1]. Поэтому ликвидация шлаковых отвалов сегодня стала одной из самых насущных задач охраны окружающей среды.

На предприятиях черной металлургии основная масса отходов образуется в виде шлаков, которые в зависимости от характера процесса и типа печей делят на доменные, сталеплавильные, производства ферросплавов и ваграночные. Гранулированные доменные шлаки как полупродукт производства образуются в технологическом процессе в ограниченном количестве и практически полностью утилизируются в строительной индустрии, а отвальные доменные шлаки скапливаются в отвалах и тем самым загрязняют почву, воздушный бассейн, отрицательно воздействуют на здоровье человека и на окружающую природную среду (ОПС) [2]. Частично отвальные доменные шлаки используют в производстве минеральных вяжущих, щебня, пемзы, шлаковаты, устройстве нижних оснований автомобильных дорог [3]. Определение ресурсной ценности отвальных доменных шлаков позволит увеличить число направлений их использования в производстве строительных материалов.

Полученные ранее результаты [4] по минералогическому и оксидному составам отвальных доменных шлаков, их модульная классификация, наличие гидравлически активных минералов и аморфной фазы свидетельствуют о принципиальной возможности их использования в производстве вяжущих веществ

наряду с гранулированными доменными шлаками. Согласно этим критериям средние пробы отвальных доменных шлаков ПАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича» (ММК) и ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» («Арселор-Миттал») могут быть перспективными для получения шлакощелочных вяжущих (ШЩВ).

Целью работы являлось повышение рациональности и комплексности использования твердых промышленных отходов за счет выявления полезных технических свойств отвальных доменных шлаков и обоснования их утилизации в качестве ШЩВ.

Экспериментальная часть

Объекты исследования — отвальные доменные шлаки ОАО «Запорожсталь», ПАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича» (ММК), ОАО Днепровский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского (ДМК); ПАО Алчевский металлургический комбинат (АМК); отвальный и гранулированный доменный шлак ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог». Составы шлаков изучены ранее [5; 6]. Показано, что отвальные шлаки содержат достаточное количество аморфизированных веществ [7; 8], чтобы рассматриваться в качестве сырьевых компонентов производства ШЩВ.

Получение и испытание ШЩВ проводили следующим образом. Доменные шлаки измельчали в шаровой мельнице до удельной поверхности $S_{уд.}=2700 \div 4950$ см²/г. Минералогический состав ШЩВ определен с помощью рентгенофазового анализа, проведенного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Для затворения использовали 42,4 % раствор метасиликата натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$. Определение консистенции вяжущего теста проводили методом расплыва стандартного конуса на вибростоле в течение 20 с. Растворо-шлаковое отношение, полученное при достижении расплыва конуса (170 ± 5) мм, использовали при дальнейших испытаниях. Из вяжущего теста формовали кубики с ребром 2 см и уплотняли на лабораторном вибростоле с частотой 3000 кол./мин. Активность ШЩВ характеризовалась испытаниями шлаковых цементов (ШЦ) на прочность при сжатии ($R_{сж}$), которые проводили в сроки твердения, сут.: 7, 28, 90 и 240. Прочность образцов ШЩВ определяли на прессе марки Р-5 с тремя шкалами чувствительности, кН: 0—10; 0—25; 0—50. Скорость прессования — 3 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Исследованием минералогического состава продуктов твердения ШЩВ установлено, что новообразования представлены минералами различного происхождения: алюмосиликатами Ca и Mg, карбонатными соединениями и натрийсодержащими фазами — продуктами гидратационного твердения. Многие из обнаруженных минералов ранее не были зарегистрированы при твердении ШЩВ, за исключением карбонатных фаз, донпикорита (Mn, Mg)MgSi₂O₆, микроклина KAlSi₃O₈, деллаита. Карбонаты: кальцит CaCO₃, доломит Ca(Ca_{0,13}Mg_{0,87})(CO₃)₂, пирсонит и Ca₄Al₂(OH)₁₂(CO₃)(H₂O)₅ являются продуктами перерождения части гидросиликатных новообразований под действием углекислого газа, что приводит к уплотнению структуры и повышению прочности отвердевшего материала.

Состав минералов свидетельствует об одновременной реализации контактно-конденсационного и гидратационного механизмов твердения ШЩВ. Контактно-конденсационный механизм твердения ШЩВ определяется по увеличению содержания высокоосновных силикатов Ca. Формирование безводных образований обуславливает специальные свойства цементов, в частности, жаростойкость.

В таблице представлены результаты по испытанию активности ШЩ теста. Испытания шлаковых цементов (ШЩ) на прочность при сжатии ($R_{сж}$) проводились в сроки твердения, сут.: 7, 28, 90 и 240. Как компонент затворения шлака использовался метасиликат натрия (Na₂O · nSiO₂).

Таблица

Активность ($R_{сж}$) и плотность (ρ) шлаковых вяжущих, изготовленных на основе различных шлаков и метасиликата натрия

Доменный шлак, фракция	$R_{сж}$, МПа на сутки твердения; ρ , г/см ³			
	7	28	90	240
Агент затворения — 42,4 % раствор Na ₂ O · nSiO ₂				
ДМК, средняя проба	9,75; 2,15	20,3; 2,19	28,5; 2,12	41,88; 2,1
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	13,97; 2,08	34,8; 2,15	54,8; 2,14	70,0; 2,1
«АрселорМиттал», отвалн., средняя проба	12,06; 2,44	19,5; 2,15	17,6; 2,36	26,8; 2,4
«Запорожсталь», >20 мм	7,46; 2,04	11,3; 1,98	15,4; 1,96	27,9; 2,0
ММК, 2,5—5,0 мм	10,5; 2,23	17,8; 2,20	22,3; 2,08	42,6; 2,2
АМК, >5 мм	2,88; 2,11	10,7; 2,09	12,9; 2,04	29,5; 2,0

Из данных, представленных в таблице, видно, что практически для всех образцов прочность увеличивается во времени. Не прослеживается прямой корреляции между количеством гидратированных продуктов твердения, присущих ШЩВ, и прочностью образцов ШЩ. Для всех ШЩВ высоки массовые доли алюмосиликатов Са и Mg, более характерные для продуктов твердения портландцементного клинкера.

В настоящее время отсутствуют нормативы по прочности ШЩВ, изготовленных на основе отвальных доменных шлаков, поэтому можно ориентироваться на предел прочности на сжатие ШЩВ, изготовленных на гранулированном доменном шлаке, 30 МПа на 28 суток твердения [9]. Твердение ШЩВ на отвальных доменных шлаках более длительное, поэтому с указанным нормативом сравнивается $R_{сж}$ для периодов твердения 240 сут. При использовании метасиликата натрия наивысшими показателями прочности обладают ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков ДМК, ММК и АМК.

Заключение

В результате выполненной работы можно сделать следующие выводы:

— Доказана целесообразность использования отвальных доменных шлаков для получения ШЩВ с предварительным исследованием минерального состава и выбором фракций шлаков.

— Показано, что по минералогическому составу ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков занимают промежуточное место между клинкерными цементами и ШЩВ на основе гранулированных доменных шлаков, основными минералами являются натрий-, гидроксид- и карбонатсодержащие фазы и безводные алюмосиликаты Са и Mg. Роль щелочного компонента заключается в активации минералов шлаков и в реагировании с ними.

— Зарегистрирована наивысшая активность ШЩВ при использовании щелочного агента метасиликата натрия у ШЩВ на основе фракций отвальных шлаков ДМК и ММК (2,5—5,0 мм).

Библиографический список

1. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / [Горшков В. С., Александров С. Е., Иващенко С. И., Горшкова И. В.]. — М. : Стройиздат, 1985. — 272 с.

2. *Рекус И. Г.* Основы экологии и рационального природопользования / И. Г. Рекус, О. С. Шорина. — М. : Изд-во МГУП, 2001. — 146 с.

3. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М. И. Панфилов, Я. Ш. Школьник, Н. В. Орининский [и др.]. — М. : Металлургия, 1987. — 238 с.

4. *Калмыкова Ю. С.* Шлакощелочные вяжущие на основе отвалных доменных шлаков металлургических предприятий Украины / Ю. С. Калмыкова // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — 2013. — № 113. — С. 121—128.

5. *Уханёва М. И.* Минералогия отвалного доменного шлака и возможности его использования в строительстве / М. И. Уханёва, Э. Б. Хоботова, В. Н. Баумер // Проблеми охорони навкол. природного середовища та екол. безпеки : зб. наук. пр. / УкрНДІЕП. — Х. : Райдер, 2010. — Вип. 32. — С. 217—233.

6. *Хоботова Э. Б.* Отвалный доменный шлак как сырьевой компонент вяжущих веществ / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Экология и пром-сть. — 2011. — № 1. — С. 35—40.

7. *Хоботова Э. Б.* Аморфная составляющая отвалного доменного шлака ОАО «Запорожсталь» / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханева, Ю. С. Калмыкова // Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов : сб. науч. тр. XIX междунар. науч.-техн. конф. — Х. : УкрВОДГЕО, 2011. — С. 452—457.

8. Исследование радиоактивных свойств доменного шлака / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, В. Н. Баумер, Ю. С. Калмыкова // Наук. пр. ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія. — Донецьк, 2009. — Вип. 13. — С. 118—127.

9. Будівельні матеріали. В'яжуче шлаколужне. Технічні умови: ДСТУ Б В. 2. 7-24-95. — [Чинний від 1996-01-01]. — К. : Держкоммістобудування України, 1995. — 19 с.

Рецензент к. т. н. Савина Л. К.