

УДК 669.054.82:666.971

ШЛАКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА – ЭФФЕКТИВНОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Шаповалов Н.А., Загороднюк Л.Х., Тикунова И.В., Щекина А.Ю., Шкарин А.В.

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, e-mail: marina76@mail.ru*

Дана краткая информация об использовании отходов электрометаллургических комбинатов в России, в частности, ОЭМК. Приведены результаты исследований отходов ОЭМК: химический и минералогический составы и определены теоретические предпосылки использования шлаков при производстве строительных материалов. Целью исследований явилось изучение шлака ОЭМК в качестве минерального наполнителя в сухих строительных смесях для штукатурных растворов. В результате проведенных исследований разработаны и предложены рациональные составы сухих штукатурных смесей с использованием в качестве наполнителя техногенного сырья – шлака ОЭМК. Разработанные составы выпущены в промышленных условиях и апробированы на строительных объектах. Результаты испытаний свидетельствуют о высоких технических и эксплуатационных показателях строительных растворов на основе сухих смесей с использованием отходов металлургического производства.

Ключевые слова: металлургический шлак, химический и минералогический состав, сухие строительные смеси, модифицирующие добавки, физико-механические показатели

SLAG METALLURGICAL PRODUCTION – EFFECTIVE FEEDSTOCK FOR DRY MIXES

Shapovalov N.A., Zagorodnyuk L.K., Tikunova I.V., Schekina A.Y., Shkarin A.V.

Belgorod Shukhov State Technological University, Belgorod, e-mail: marina76@mail.ru

Brief information on the use of waste to electric plants in Russia, particularly the OEMK. Results of studies of waste OEMK: chemical and mineralogical composition and the theories underlying the use of slag in production of construction materials. To research was the study of slag OEMK as mineral filler in dry construction mixtures for plasters. Studies are designed and offered a rational composition of dry plaster mixtures using as filler of technogenic raw materials – slag OEMK. Developed compounds released in industrial conditions and tested on construction sites. The test results showed high technical and operational performance building solutions on the basis of dry mixes with the use of metallurgical wastes.

Keywords: steel slag, chemical and mineralogical composition, dry mixes, modifying additives, physical-mechanical indicators

В отвалах металлургических комбинатов России за многие десятилетия образовались десятки миллионов тонн накопленных конвертерных и мартеновских шлаков. В особом положении оказался Старооскольский электрометаллургический комбинат (ОЭМК), являющийся наиболее крупным электросталеплавильным заводом России. На комбинате внедрена уникальная для России и Европы технология прямого восстановления железа. Поэтому на 1 т выплавленной стали на комбинате образуется вдвое больше шлака, чем по традиционным конвертерным и мартеновским технологиям. В соответствии с разработанной областной программой по переработке и утилизации шлаков ОЭМК было создано ЗАО «ОЭМК-Втормет» с мощностью переработки 800–900 тыс. т шлака в год. Существующая технология переработки шлаков ОЭМК на предприятии ЗАО «ОЭМК-Втормет» включает переделы выделения из шлаков металлического железа и классификации обезжелезненного шлака по фракциям.

Целью наших исследований явилось изучение шлака ОЭМК в качестве минерального наполнителя в сухих строительных сме-

сях для штукатурных растворов. На свойства сухих смесей и растворов на их основе для штукатурных работ значительное влияние оказывают наполнители [2–3, 9].

Для исследования шлаков ОЭМК были отобраны точечные пробы из разных мест шлакового отвала, которые в дальнейшем были усреднены. Усредненная проба после квартования использовалась для исследований. Колебания химического состава шлака после сортировки и магнитной сепарации по данным ЗАО «ОЭМК-Втормет» представлены в табл. 1.

Среднеквадратическое отклонение по основным оксидам CaO, SiO₂, Al₂O₃ достигает наибольших значений, что свидетельствует о значительной неоднородности шлаков.

Химический состав усредненной пробы шлака ОЭМК следующий: SiO₂ – 31,2%; CaO – 44,9%; Al₂O₃ – 5,7%; MgO – 8,1%; Fe₂O₃ + FeO – 7,1%; MnO – 1,4%; Cr₂O₃ – 0,7%; P₂O₅ – 0,1%; SO₂ – 0,8%; ппп – 0,8%. Физико-механические свойства шлакового щебня и песка связаны со сложным комплексом факторов, важнейшими из которых являются минералогический состав

и характер кристаллизации. Представления о процессах кристаллизации, температурах образования различных минералов можно в отдельных случаях получить при помощи диаграммы состояния физико-химических систем. На диаграмме состояния тройной

системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, исследованной В.В. Лапиным применительно к доменным шлакам, показаны теоретически возможные области кристаллизации с выделением промежуточных и конечных минеральных фаз [4,7].

Таблица 1

Колебания химического состава шлака ОЭМК

Содержание оксидов, масс. %								
SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	MnO	Cr_2O_3	P_2O_5	SO_2
20,0–35,0	40,0–50,0	2,0–8,0	4,0–12,0	1,0–7,0	0,5–2,0	0,4–1,5	0,05–0,2	0,03–0,1
Размах по содержанию оксидов $R = (X_{\max} - X_{\min})$, масс. %								
15,0	10,0	6,0	8,0	6,0	1,5	1,1	0,15	0,07
Среднеквадратическое отклонение, $\pm \sigma = R/d$, где $d = 3$								
2,5	1,7	1,0	1,33	1,0	0,25	0,18	0,025	0,012

Расположение состава усредненной пробы шлака ОЭМК на диаграммах состо-

яния системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ представлено на рис. 1.

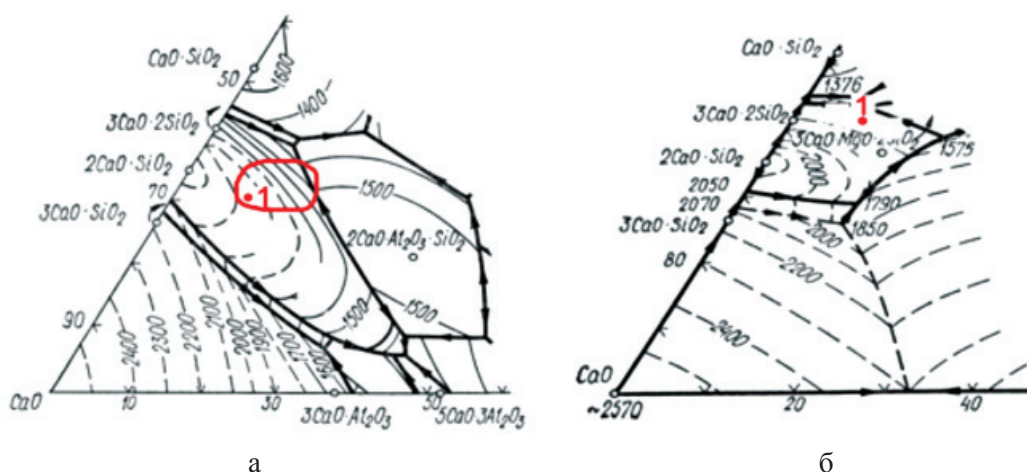


Рис. 1. Области шлаковых составов и расположение точки усредненного состава шлака ОЭМК на диаграмме состояния системы:
а – $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; б – $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$

Шлак, указанный в табл. 2, по содержанию основных оксидов следует отнести к тройной системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Учитывая значительное содержание в составе шлака оксида магния, расположение состава усредненной пробы было дополнительно нанесено на диаграмму состояния системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$.

При построении расположения точки состава усредненной пробы шлака на соответствующей диаграмме проводили пересчет химического состава на тройные системы соответствующих диаграмм методом эквивалентной замены с учетом принципа изоморфизма [4]. Для этого второстепенные оксиды пересчитывали на их аналоги и суммировали с последними. Аналогами

считали оксиды, между которыми может иметь место изоморфизм. Катионы таких оксидов имеют одинаковую валентность и близкие радиусы. Из приведенного состава аналогичные твердые растворы образуют попарно Al_2O_3 и Fe_2O_3 , MgO и CaO . При эквивалентной замене число заменяемого и замещающего веществ равны: $X_j = (X_i/M_i) \cdot M_j$; где X_i и X_j – количество заменяемого и замещающего веществ соответственно, масс. %; M_i и M_j – их молекулярные массы.

Полученный 3-компонентный состав пересчитывали на 100%. На диаграмме системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ указана область состава основного шлака, в которой преобладающей фазой является C_2S . По хими-

ческому составу усредненная проба шлака ОЭМК попадает в эту область. В процессе медленного охлаждения шлаки с высоким содержанием CaO способны к самораспаду в результате перехода β -C₂S и γ -C₂S. При высоком содержании оксида магния в системе в шлаках при охлаждении будут кристаллизоваться фазы, богатые оксидом магния – 2CaO·MgO·2SiO₂, а учитывая до-

полнительно повышенное содержание оксида железа – то кальциевый феррит и кальциево-магнийевый феррит [7, 8].

Известно, что структура доменных шлаков существенным образом определяет их реакционную способность. Поэтому вызвал интерес минералогический состав шлаков разных фракций, который определяли методом рентгенофазового анализа (рис. 2).

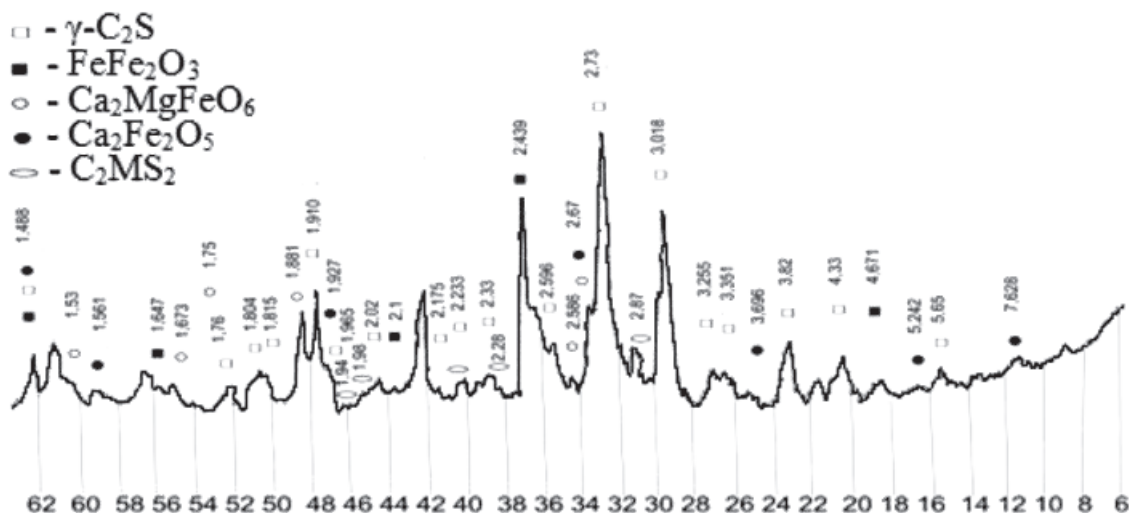


Рис. 2. Рентгенограмма усредненной пробы шлака ОЭМК

Эти данные подтверждаются неоднократными исследованиями, проведенными в лаборатории ЗАО «Осколцемент» [5]. Усредненная проба шлаков характеризуется наличием отражений следующих соединений: γ -C₂S – гамма модификации дикальциевого силиката (dÅ = 2,785; 2,748); 2CaO·MgO·2SiO₂ – окерманита (dÅ = 2,87; 2,04; 1,76); Ca₂MgFeO₆ – дикальциевого феррита (dÅ = 2,779; 2,714; 2,680; 1,949); Ca₂Fe₂O₅ – кальциймагнийевого феррита (dÅ = 2,78; 2,67; 2,08; 1,93; 1,84; 1,59; 1,55; 1,52); FeFe₂O₃ – магнетит (dÅ = 2,439; 1,43).

Таким образом, рентгенофазовый анализ подтвердил кристаллизацию из расплавов минералов, определенных по диаграммам состояния системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ и CaO–SiO₂–MgO. При повышенном содержании Fe₂O₃ в шлаках идет кристал-

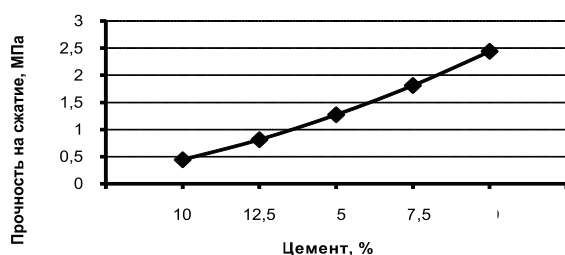
лизация магнетита и вюстита. Основной шлак ОАО «ОЭМК» является примером неравновесной системы, стабилизация которой может быть достигнута только при более высоких температурах кристаллизации [2, 6]. В качестве сырьевых компонентов для подбора состава выравнивающей штукатурки были использованы цемент типа ЦЕМ I 42,5 Н, отход производства извести – известковая пыль, отход металлургического производства – шлак ОЭМК, песок фракции 0–0,9 мм и комплекс модифицирующих добавок (эфир целлюлозы, загуститель, порообразователь, гидрофобизатор). Подбор состава сухих смесей для штукатурных работ изучали методом трехфакторного эксперимента путем получения полных квадратичных зависимостей. Условия планирования эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2

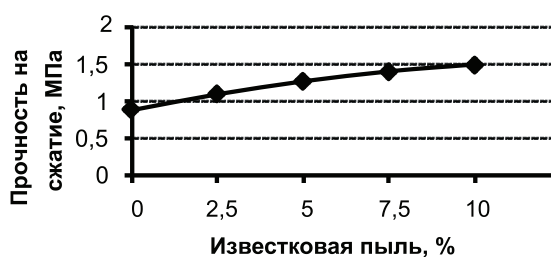
Условия планирования эксперимента

Факторы		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	-1	0	+1	
Цемент, % от массы смеси	x_1	10	15	20	5
Известковая пыль, % от массы смеси	x_2	0	5	10	5
Шлаковая мука, % от массы смеси	x_3	5	10	15	5

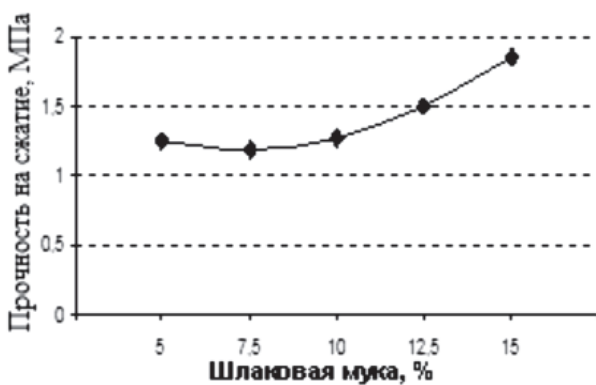
В соответствии с матрицей планирования были рассчитаны 17 составов смесей для эксперимента, в которых варьировалось содержание цемента, известковой пыли и шлаковой муки. В составах смесей применяли следующие добавки: загуститель Tylovis SE7 – 0,02%; порообразователь Hostapur OSB – 0,02%; эфир целлюлозы Tylose MH 60010 P4 – 0,08%; гидрофобизатор Stavivor CaPSE – 0,2%.



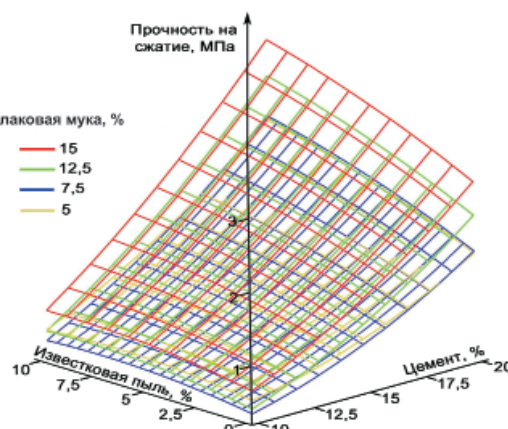
а



б



в



г

Рис. 3. Зависимость прочности раствора на сжатие от содержания: а – цемента; б – известковой пыли; в – шлаковой муки; г – номограмма комплексного влияния

Совокупное представление о влиянии содержания цемента, известковой пыли и шлаковой муки на прочность раствора при сжатии получили, построив номограмму (рис. 3, г).

Таким образом, разработанный состав сухих смесей для штукатурных работ: цемент – 15%, известковая пыль – 5%, шлаковая мука – 10% и кварцевый песок фракции 0–0,9 мм. – 75%, требует дальнейшей оптимизации модифицирующими добавками, что и было выполнено комплексными добавками. В качестве факторов варьирования были приняты расход загустителя Tylovis SE7 (0,01...0,03%), расход порообразователя Hostapur OSB (0,01...0,03%) и расход метилгидроксиэтилцеллюлозы Tylose MH 60010 P4 (0,06...0,1%).

Условия планирования эксперимента представлены в табл. 3. Составы смесей:

цемент – 15%; шлаковая мука – 10%; известь – 5%; песок – 69,8%; гидрофобизатор Stavivor CaPSE – 0,2%.

Количество цемента, известковой пыли и шлаковой муки и гидрофобизатора Stavivor CaPSE оставалось постоянным, а расход песка рассчитывался исходя из массы смеси, принятой за 100%. Уравнение регрессии прочности раствора на сжатие:

$$y = 1,691976 + 0,005500031 \cdot x_1 - 0,08299998 \cdot x_2 - 0,04249998 \cdot x_3 - 0,0826726 \cdot (x_1)^2 + 0,04482794 \cdot (x_2)^2 + 0,05732775 \cdot (x_3)^2 + 0,01625004 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,03749998 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,006250009 \cdot x_2 \cdot x_3.$$

Комплексное отдельное влияние содержания загустителя, порообразователя и эфира целлюлозы на прочность раствора при сжатии представлено на рис. 4. Анализ полученных результатов показывает, что оптимальным содержанием модифициру-

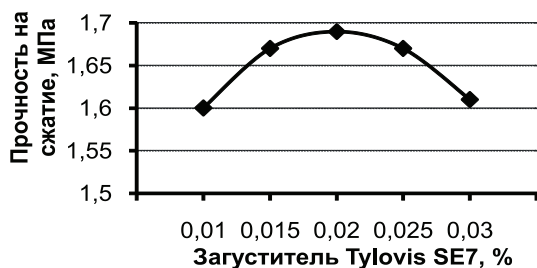
щих добавок в сухой смеси для штукатурных работ являются следующие: порообразователя Hostapur OSB – 0,02%, загустителя Tylovis SE7 – 0,02%, эфира целлюлозы Tylose MH 60010 P4 – 0,08%. Оптимальный состав сухой выравнивающей штукатурной смеси (%) испытан в соответствии с ГОСТ 31356–2007 и является таковым: портланд-

цемент ЦЕМ I42,5 Н – 15 ± 1; кварцевый песок фракции 0–0,9 мм – 69,68 ± 1; известковая пыль – 5 ± 0,1; шлаковая мука – 10 ± 1; эфир целлюлозы Tylose MH 60010 P4 – 0,08 ± 0,0001; эфир крахмала Tylovis SE7 – 0,02 ± 0,0001; порообразователь Hostapur OSB – 0,02 ± 0,0001; гидрофобизатор Stavivor CaPSE – 0,2 ± 0,001.

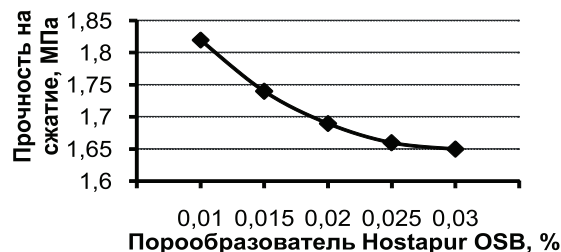
Таблица 3

Условия планирования эксперимента

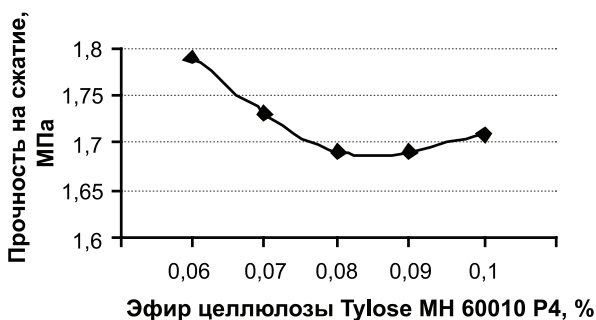
Факторы		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	-1	0	+1	
Загуститель Tylovis SE7, % от массы смеси	x_1	0,01	0,02	0,03	0,01
Порообразователь Hostapur OSB, % от массы смеси	x_2	0,01	0,02	0,03	0,01
Эфир целлюлозы Tylose MH 60010 P4, % от массы смеси	x_3	0,06	0,08	0,1	0,02



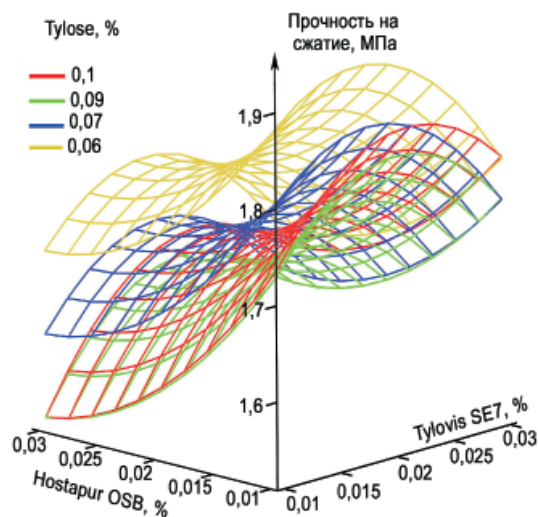
а



б



в



г

Рис. 4. Номограмма зависимости прочности раствора на сжатие от содержания: а – загустителя Tylovis SE7; б – порообразователя Hostapur OSB; в – эфира целлюлозы Tylose; г – номограмма комплексного влияния

Результаты физико-механических испытаний приведены в табл. 4 и соответствуют требованиям ГОСТ 31357–2007.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны и предложены рациональные составы сухих

штукатурных смесей с использованием в качестве наполнителя техногенного сырья – шлака ОЭМК. Установлено, что физико-механические показатели растворов, приготовленных на основе разработанных штукатурных сухих смесей, от-

вечают нормативным требованиям, что позволяет рекомендовать разработанные составы для апробирования в промышленных условиях.

Таблица 4

Основные показатели сухих штукатурных смесей

Наименование показателей	Значение показателя	
	Разработанный состав	Требования ГОСТ 31357-2007, ГОСТ 31358-2007
1.1. Влажность, %	0,2	0,3
1.2. Наибольшая крупность зерен заполнения, $D_{\text{наиб}}$, мм	3-5	не более 5
1.3. Содержание зерен наибольшей крупности, %	до 5	не более 5
2.1. Подвижность, по погружению конуса, см	6	4-8
2.2. Сохраняемость первоначальной подвижности, мин	45	45
2.3. Водоудерживающая способность, %	98	не менее 90
3.1. Водопоглощение, %	12	15
3.2. Прочность сцепления с основанием, МПа	0,5	не менее 0,25

Работа выполнена в рамках реализации стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 годы.

Список литературы

- Ахтямов Р.Я. Легкие строительные штукатурные растворы с вермикулитовым наполнителем / Р.Я. Ахтямов, Р.М. Ахмедьянов, Б.Я. Трофимов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2002. – № 11. – С. 16–17.
- Гриджин А.М. Технологический комплекс для производства активированных композиционных смесей и сформованных материалов // В.С. Севостьянов, В.С. Лесовик / Строительные материалы. – 2004. – № 9. – С. 34–36.
- Гультей И.И. Граница саморассыпаемости шлака в системе CaO – MgO – SiO₂ – Al₂O₃ / И.И. Гультей, Г.А. Соколов // Изв. АН СССР, Metallургия и горное дело. – 1963. – № 4. – С. 356–369.
- Кудрявцев В.П. Практическое применение метода Ритвельда в текущем контроле качества клинкера и цемента на ОАО «Осколцемент» / В.П. Кудрявцев, Е.В. Текучева, А.А. Дроздов // Цемент и его применение. – 2006. – № 5. – С. 55–57.
- Кузьмина Л.А. Исследование режимов кристаллизации и отжига литья из распадающихся доменных шлаков / Л.А. Кузьмина, Л.В. Левикова, С.П. Лейба // Шлаки в строительстве. – Харьков, 1962. – С. 34–39.
- Лесовик В.С. Композиционные вяжущие с использованием высокомагнезиальных отходов Ковдорского месторождения / В.С. Лесовик, М.С. Шейченко, Н.И. Алфимова // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2011. – № 1. – С. 10–14.
- Лесовик В.С. К проблеме повышения эффективности композиционных вяжущих / В.С. Лесовик, Н.И. Алфимова, Е.А. Яковлев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 1. – С. 30–33.
- Лесовик Р.В. Активация наполнителей композиционных вяжущих // Вестник БГТУ им. Шухова. – 2009. – № 1. – С. 87–89.
- Савилова Г.Н. Штукатурные смеси общего и специального назначения // Строительные материалы. – 1999. – № 11. – С. 13–16.

References

- Akhtyamov R.Y. Light building plasters with vermiculite filler / R.Y. Akhtyamov, R.M. Ahmedyanov, B.J. Trofimov // Building materials, equipment, technologies of XXI century. 2002. no. 11. pp. 16–17.
- Gridchin A.M. Technological complex for the production of activated compounds and molded composite materials // V.S. Sevostianov, V.S. Treefolk / Building Materials. 2004. no. 9. pp. 34–36.
- Gulyaev I.I. Border samorassypaemosti slag in the system CaO – MgO – SiO₂ – Al₂O₃ / I.I. Gulyaev, G.A. Sokolov // Izv. USSR Academy of Sciences, Metallurgy and Mining. 1963. no. 4. pp. 356–369.
- Kudryavtsev V.P. Practical application of the Rietveld method in the current quality control of clinker and cement by JSC «Oskolcement» / V.P. Kudryavtsev, E.V. Tekucheva, A.A. Drozdov // Cement and its application. 2006. no. 5. pp. 55–57.
- Kuzmina L.A. Study modes of crystallization and annealing of gray decaying blast furnace slag / L.A. Kuzmina, L.V. Levikova, S.P. Leyba // slag in construction. Kharkov, 1962. pp. 34–39.
- Lesovik V.S. Composite binding with high magnesium waste Kovdor deposit / V.S. Lesovik, M.S. Sheichenko, N.I. Alfimova // Bulletin BSTU. Shukhov. 2011. no. 1. pp. 10–14.
- Lesovik V.S. The problem of improving the efficiency of composite binding / V.S. Lesovik, N.I. Alfimova, E.A. Yakovlev // Bulletin BSTU. V.G. Shukhov. 2009. no. 1. pp. 30–33.
- Lesovik R.V. Activation fillers composite binding // Bulletin BSTU. Shukhov. 2009. no. 1. pp. 87–89.
- Savilova G.N. Plasters general and special purpose // Building Materials. 1999. no. 11. pp. 13–16.

Рецензенты:

Павленко В.И., д.т.н., профессор, директор ИСМ и ТБ, заведующий кафедрой «Неорганическая химия», БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород;

Череватова А.В., д.т.н., профессор кафедры СМИиК, БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 21.12.2012.