

Строительные материалы и изделия

УДК 691:[658.567.1:669.18]

DOI: 10.14529/build180305

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА В ПРОИЗВОДСТВЕ БЕСКЛИНКЕРНОГО ВЯЖУЩЕГО

Е.В. Корнеева¹, Г.И. Бердов²

¹ Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия

² Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, г. Новосибирск, Россия

Предложено экологически безопасное бесклинкерное вяжущее с использованием шлака электросталеплавильного производства, выпускаемого и накопившегося на металлургических предприятиях Кузбасса.

Для повышения его активности использовалась механохимическая активация, в результате которой сырьевой материал приобрел структурную нестабильность и активность.

Уникальность этого метода в том, что изменяя режим и среду механоактивации, можно, объяснить механизм и закономерности структурно-реологических превращений твердеющей системы, что представляет научную и практическую значимость, и позволяет прогнозировать свойства получаемого продукта.

Создание в регионе местной промышленной сырьевой базы для строительной индустрии - определенный вклад в развитие строительного материаловедения и решение важных народно-хозяйственных задач в области ресурсо- и энергосбережения, а также улучшения экологической обстановки.

Ключевые слова: крупнотоннажные сырьевые отходы, электросталеплавильные шлаки, технология переработки, активация, бесклинкерное вяжущее.

Основная масса электросталеплавильных шлаков, образованных при выплавке стали в электропечах металлургических комбинатов России, таких как Череповецкий («Северсталь»), Косогорский (Тульский), Новолипецкий, «Амурсталь», Верх-Исетский (Екатеринбург), Оскольский, складывается в отвалах с самого возникновения предприятий в силу специфических особенностей, препятствующих их переработке для дальнейшего использования.

Электросталеплавильный шлак как многокомпонентная система с высокоразвитой поверхностью, нестабильным химическим и минеральным составом, неустойчивой структурой, склонной к силикатному распаду, высоким содержанием железа и металлических включений, был наименее востребованными в промышленности строительных материалов, а его переработка сдерживалась из-за отсутствия специального надежного оборудования и эффективных процессов дробления, сортировки, измельчения, раскрытия и извлечения металла.

Несмотря на химический состав, близкий к составу порландцемента, он не обладает вяжущими свойствами, неспособен к самостоятельному твердению и набору прочности, так как имеющиеся в его составе фазы C_2S находятся в закристаллизованном состоянии и при взаимодействии с водой не гидратируются.

В настоящее время в результате внедряемых технологий переработки электросталеплавильные шлаки становятся неиссякаемым источником дешевого сырья как для строительной индустрии, так и для самой черной металлургии, так как содержат более 80 % ценных компонентов. Уникальная совокупность технических преимуществ, а также благоприятные экономические показатели, способствуют высокой конкурентоспособности при принятии решений об их вторичном использовании.

Установлено, что данные шлаки как текущего выхода, так и хранившиеся долгое время в отвалах эффективно использовать при строительстве дорог. Добавка тонкомолотого электросталеплавильного шлака придает асфальтобетону повышенную механическую прочность, способность к упругим и пластическим деформациям, позволяет повысить сроки службы и обеспечить высокие транспортно-эксплуатационные свойства автомобильных дорог [1].

Однако получение из электросталеплавильного шлака вяжущего невозможно без дополнительного повышения его гидравлической активности, поэтому они практически не используются для производства бесклинкерных вяжущих веществ. Анализ литературы, посвященной опыту использования электросталеплавильного шлака в качестве вяжущего компонента, показал его достаточно ограниченное применение:

– технология переработки электросталеплавильного шлака позволила получать продукцию с высокими потребительскими свойствами: автоклавное вяжущее и керамические изделия [2, 3];

– добавка модификатора – конденсированного микрокремнезема позволила получить вяжущее большой гидравлической активности [4];

– добавка активизаторов – раствора сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, извести CaO и растворимого натриевого стекла $Na_2O \cdot nSiO_2$ с силикатным модулем $M_c = 2,93$ плотностью 1200 кг/м^3 позволила получить вяжущее марок 200 и 300 с активностью 13 МПа [5];

– на основе электросталеплавильного шлака ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат» получен пенобетон плотностью 500 кг/м^3 с прочностью 1,2 МПа [6];

– применение основного электросталеплавильного шлака в количестве 20–25 % в качестве компонента в грубозернистых керамических массах увеличивает прочностные, технико-эксплуатационные и эстетико-потребительские свойства керамического кирпича [7];

– на основе гранулированного доменного шлака и электросталеплавильного шлака получено вяжущее состава, мас. %: доменный гранулированный шлак 40–50, отход магнитной сепарации железных руд 4–5, двуводный гипс 4–8, электросталеплавильный шлак – остальное [8].

Использование электросталеплавильных шлаков в строительной индустрии в настоящее время успешно осуществляется и в странах ближнего зарубежья (республика Беларусь) [9].

Одним из эффективных технологических процессов рациональной переработки структурно нестабильного электросталеплавильного шлакового сырья является механохимическая активация, позволяющая изменять его физико-химические свойства и получать на его основе бесклинкерные вяжущие различных классов по прочности, плотности и водонепроницаемости.

В соответствии с комплексной инвестиционной целевой программой «Обращение с отходами производства и потребления на территории Кемеровской области на 2011–2016 годы и на период до 2020 года», были проведены исследования по научному обоснованию методов переработки многокомпонентного оксидосодержащего электросталеплавильного сырья с использованием механохимии и получением на его основе бесклинкерного вяжущего.

Объектом изучения стали электросталеплавильные (ковшевые) шлаки одного из металлургических предприятий Кузбасса – Новокузнецкого металлургического комбината.

На физико-механические свойства и состав шлаков данного предприятия, оказывает влияние минерально-сырьевая база, представленная железорудными месторождениями Алтае-Саянской складчатой области и Ангаро-Илимского железо-

рудного района (руды с магнезиальной пустой породой и повышенным содержанием Al_2O_3), известняками Салаира, доломитами Горной Шории и кварцитами Антоновского рудника. Состав шлака также зависит от золы и серы кокса, содержание которой в коксе кузбасских углей – 0,4–0,6 %.

Отбор проб осуществлялся методом квартования.

По химическому составу исследуемые шлаки сходны с мартеновскими и отличаются более высоким содержанием оксидов кальция и низкой концентрацией оксидов железа. Так, по массе содержание CaO 55,55 % (в т. ч. $CaO_{своб.}$); SiO_2 – 26,63 %; MgO – 0,37 %; FeO – 0,95 %; MnO – 0,37 %; Al_2O_3 – 5,33 %; S – 1,41; P_2O_5 – 0,03; Cr_2O_3 – 0,05.

На основе химического состава установлено:

– коэффициент качества (характеристика шлака как компонента вяжущего) $K = 2,64$;

Шлак относится к 1 сорту ($K \geq 1,65$), ГОСТ 3476-74.

– модуль основности: $M_0 = 2,04$ (шлак относится к группе основных $M_0 > 1$);

– модуль активности: $M_a = 0,20$ – шлак не активен ($M_a < 2,5$), как компонент вяжущего требует введения активирующих добавок;

– коэффициент основности: $K_{осн} = 2,56$ – шлак ультраосновный ($K_{осн} > 1,6$).

Высокоосновные электросталеплавильные шлаки при естественном охлаждении подвержены силикатному распаду и превращаются в порошок.

В шлаках повышенное содержание CaO (> 40 %). Расчеты на распад (рассыпание) показали, что они не стойки против силикатного распада, и их нельзя применять в качестве заполнителя:

– стойкость против силикатного распада: $M_c = 6,11 \%$ ($M_c > 5\%$);

По железистому распаду шлаки отвечают требованиям ГОСТ 9758-86.

– стойкость против железистого распада: $M_{ж} = 0,38 \%$. ($M_{ж} \leq 1 \%$).

Для изучения микроструктуры электросталеплавильного шлака использовалось современное оборудование одной из ведущих научных организаций региона – Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (ЦКП КемНЦ СО РАН).

Электронно-микроскопический анализ выполнен методом сканирующей электронной микроскопии. Дифрактограмма электросталеплавильного шлака Новокузнецкого металлургического комбината на рис. 1, 2.

Анализ дифрактограммы (рис. 1) показал, что магнитная часть пробы содержит периклаз (MgO) и примесь полиморфной модификации (αFe).

Немагнитная часть пробы (рис. 2) представлена главным образом двухкальциевым силикатом (Ca_2SiO_4), в небольшом количестве присут-

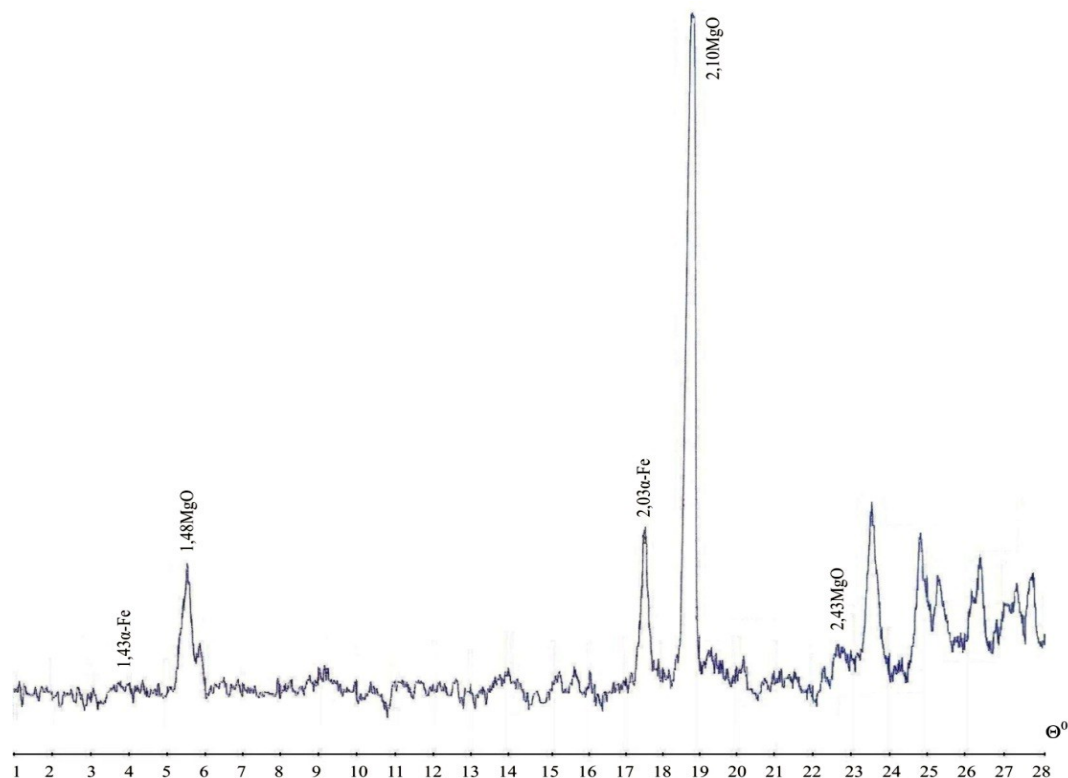


Рис. 1. Дифрактограмма электросталеплавильного шлака Новокузнецкого металлургического комбината (магнитная часть пробы). Межплоскостные расстояния указаны в 10^{-10} м

ствует периклаз (MgO). Вероятно присутствие магнетита (Fe_3O_4), амфиболов и примесей алюмосиликатов.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что степень закристаллизованности электросталеплавильного шлака достаточно высока (рис. 3).

На микрографии видны кристаллы периклаза в виде четырехгранных пирамид и округлых кубических кристаллов незначительных размеров. Непрямолинейность и различная кривизна их границ является признаком собирательной рекристаллизации.

Ортосиликат кальция на микрографии в виде бесцветных очень мелких игольчатых кристаллов более правильной кристаллической структуры не отличающихся упорядоченностью.

С использованием центробежно-планетарной мельницы АГО-3 с высокой энергонапряженностью ($> 10\text{g}$) производилась оценка влияния различных способов и режимов активации на вяжущие свойства шлака.

Исследовались следующие условия активации:

- диспергирование в сухом состоянии с кислотным активатором (горелая порода);
- диспергирование в кислотной среде (горелая порода + шлак).

В качестве кислотного активатора (кремнезёмистой составляющей) вяжущего использовались перегоревшие отходы добычи и переработки угля – горелые породы шахтных отвалов.

Кислой средой для диспергирования был выбран шлак (обводненный высокопластичный гель), полученный после нейтрализации отработанных электролитов кислотных аккумуляторов.

Было установлено, что наличие в сталеплавильных шлаках большого числа активных оксидных групп различного состава позволяет путем механохимической активации управлять его структурой. В результате активации сталеплавильные шлаки приобретают вяжущие свойства, обеспечивая прочные связи между структурообразующими компонентами с перестройкой кристаллической структуры и фазового состава исходных фаз.

В результате эксперимента изучался механизм твердения: с помощью микрорентгеноспектрального анализатора определялось количественное содержание основных оксидов, по их спектрам производился расчет их содержания в процентном соотношении. Химико-минералогический анализ позволил установить значение минералов в процессе гидратации и структурообразования. Были выявлены закономерности формирования структуры вяжущего и разработаны технологические принципы его изготовления.

Прочность вяжущего в возрасте 28 суток составляет 10,64 МПа (М100).

Выполненные исследования позволили накопить значительный экспериментальный материал, являющийся необходимым инструментом для понимания различных процессов, протекающих

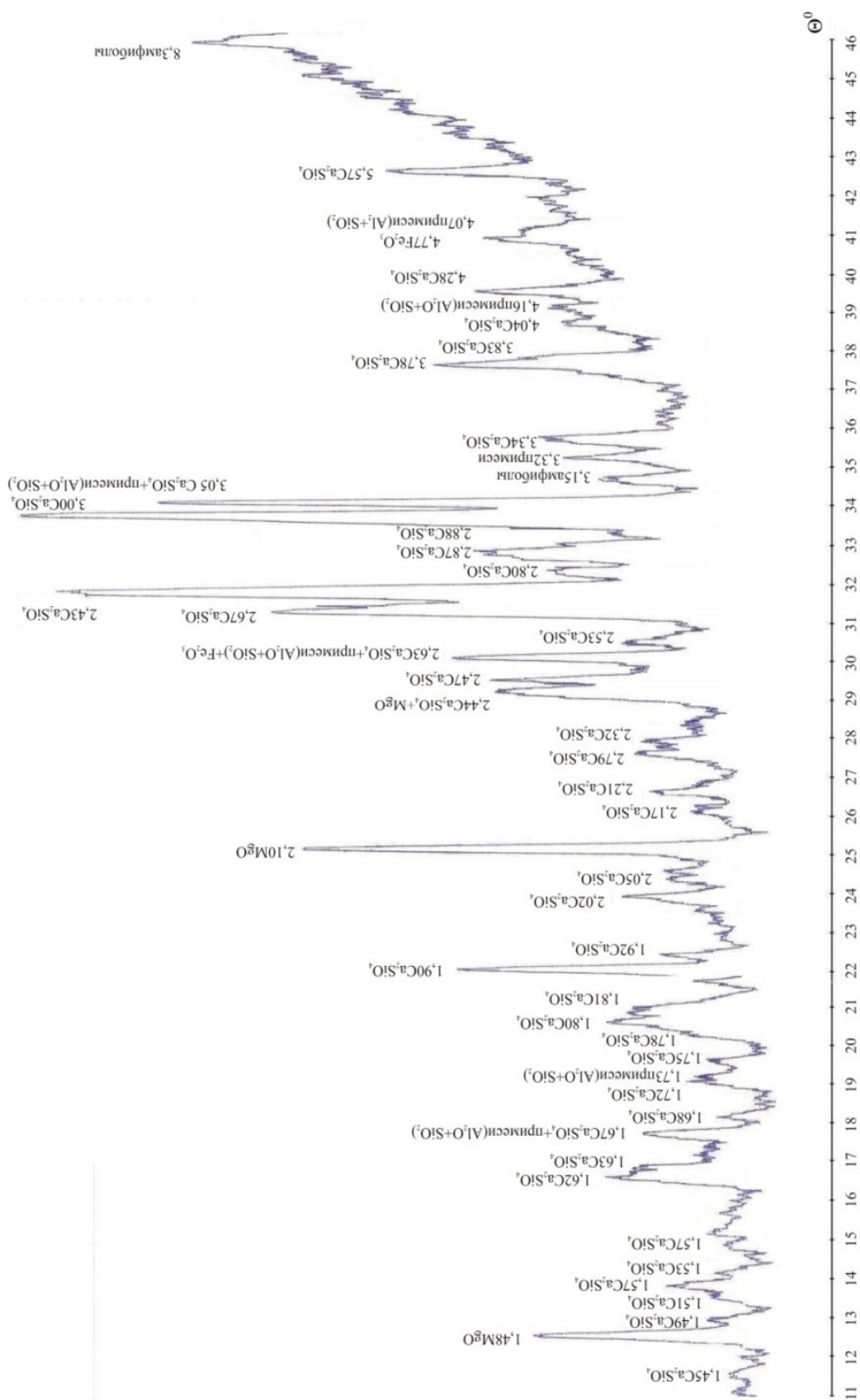


Рис. 2. Дифрактограмма электросталеплавильного шлака Новокузнецкого металлургического комбината (немагнитная часть пробы). Межплоскостные расстояния указаны в 10^{-10} м

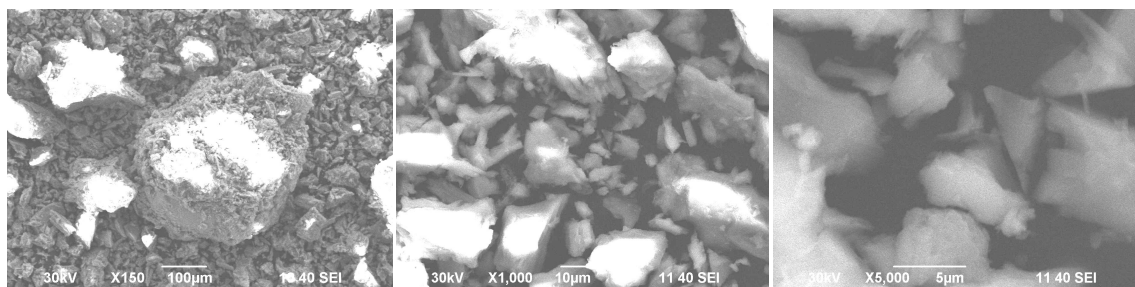


Рис. 3. Структура электросталеплавильного шлака Новокузнецкого металлургического комбината под сканирующим микроскопом

при гидратации бесклинкерного сырья – развитие микроструктуры, взаимодействие добавок-активаторов с новообразованиями.

Цель изучения комбинированной активации выпускаемого (свежего) шлака электросталеплавильного производства Новокузнецкого металлургического комбината – внедрение эффективной наукоёмкой инновационной технологии получения бесклинкерного вяжущего и строительных материалов на основе активированного техногенного электросталеплавильного сырья.

Полученное вяжущее [10] может быть использовано в приготовлении бетонов, растворов, строительных и кладочных смесей, а электросталеплавильный шлак Новокузнецкого металлургического комбината в составе новых бесцементных смесей общестроительного назначения позволит не только экономить природные ресурсы, но и обеспечить данными материалами предприятия торговли, промышленности, сферы строительства и ремонта. При выборе и последующем использовании таких материалов будут решены вопросы экологии, которые с каждым годом становятся всё более актуальными, особенно в неблагоприятных в этом отношении регионах.

Литература

1. Логвиненко, А.А. *Материалы для строительства укрепленных оснований автомобильных дорог с использованием отвальных электросталеплавильных шлаков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05* / Анжелика Александровна Логвиненко. – Белгород: Белгород. гос. технол. ун-т. им. В.Г. Шухова, 2003. – 20 с.
2. Рубанов, Ю.К. *Первичная переработка и использование саморассыпающихся электросталеплавильных шлаков в технологиях силикатных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.05* / Юрий Константинович Рубанов. – Белгород: Белгород. гос. технол. ун-т. им. В.Г. Шухова, 2003. – 17 с.
3. Кашибадзе, Н.В. *Сухие строительные смеси с использованием сталеплавильных шлаков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05* / Николай Валериевич Кашибадзе. – Белгород: Белгород. гос. технол. ун-т. им. В.Г. Шухова, 2009. – 21 с.
4. Патент № 2031875 Российская Федерация, МПК С4В7/14. *Способ получения строительных материалов* / Бородянская М.В.; заявитель и патентообладатель Бородянская Маргарита Владимировна – заявл. 06.12.91; опубл. 27.03.95.
5. Артамонова, А.В. *Вяжущие вещества на основе шлаков электросталеплавильного производства* / А.В. Артамонова. – М.: *Строительные материалы*. – 2011. – № 5. – С. 11–14.
6. Уколова, А.В. *Композиционный строительный материал на основе сталеплавильного шлака ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат»* / А.В. Уколова, А.А. Резанов, П.Л. Шубин // *Науч. вестник Воронежского гос. архитектурно-строительного ун-та, материалы 13-й межрег. науч.-практ. конф.: Высокие технологии в экологии (20–21 мая 2010)*. – С 110–114.
7. Зубехин, А.П. *Повышение качества керамического кирпича с применением основных сталеплавильных шлаков* / А.П. Зубехин, И.Г. Довженко // *Строительные материалы*. – 2011. – № 4. – С. 57–60.
8. Патент № 2186043 Российская Федерация: Т 2000118501/03. *Вяжущее* / Н.И. Федьнин, А.П. Коробейников, А.Ю. Ворошилов; заявитель и патентообладатель Сибирский гос. индустр. ун-т, заявл. 11.07.00., опубл. 27.07.02.
9. Мечай, А.А. *Автоклавный ячеистый бетонс использованием электросталеплавильного шлака* / А.А. Мечай, Е.И. Барановская, С.В. Ласанкин // *Труды БГТУ: Химия и технология неорганических веществ*. – 2011. – № 3. – С. 84–87.
10. Патент № 2542074 Российская Федерация, МКИ С04В 7/153. *Бесцементное вяжущее* / Е.В. Корнеева; заявл. 19.02.14, опубл. 20.02.15, Бюл. № 5.

Елена Викторовна Корнеева, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных технологий и материалов, Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк), korneev_va@list.ru

Геннадий Ильич Бердов, доктор технических наук, профессор, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Новосибирск).

Поступила в редакцию 6 марта 2018 г.

USE OF ELECTRIC FURNACE SLAG IN PRODUCTION OF CLINKERLESS CEMENT**E.V. Korneeva**¹, *korneev_va@list.ru***G.I. Berdov**²¹ *Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russian Federation*² *Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russian Federation*

An environmentally friendly clinkerless cement is proposed with the use of slag of electric steelmaking production, produced and accumulated at metallurgical enterprises of Kuzbass. To increase its activity, mechanochemical activation was used, as a result of which the raw material acquired structural instability and activity. The uniqueness of this method is that by changing the mode and medium of mechanoactivation, it is possible to explain the mechanism and patterns of structural-rheological transformations of the solidifying system, which is of scientific and practical importance, and allows to predict the properties of the product obtained. The creation of a local industrial raw material base for the construction industry in the region is a contribution to the development of building materials science and the solution of important economic problems in the field of resource and energy saving, as well as improvement of the environmental situation.

Keywords: bulk waste raw materials, electric furnace slag, processing technology, activation, clinkerless cement.

References

1. Logvinenko A.A. *Materialy dlya stroitel'stva ukreplennykh osnovaniy avtomobil'nykh dorog s ispol'zovaniyem otval'nykh elektrostaleplavil'nykh shlakov*. Avtoref. kand. diss. [Materials for the Construction of Reinforced Bases of Highways with the Use of Waste Electric Steel Smelting Slags. Abstract of cand. diss.]. Belgorod, 2003. 20 p.
2. Rubanov Yu.K. *Pervichnaya pererabotka i ispol'zovaniye samorassypayushchikhsya elektrostaleplavil'nykh shlakov v tekhnologiyakh silikatnykh materialov*. Avtoref. kand. diss. [Primary Processing and Use of Self-Depositing Electric Steelmaking Slags in Silicate Materials Technologies. Abstract of cand. diss.]. Belgorod, 2003. 17 p.
3. Kashibadze N.V. *Sukhiye stroitel'nyye smesi s ispol'zovaniyem staleplavil'nykh shlakov*. Avtoref. kand. diss. [Dry Building Mixtures Using Steel-Smelting Slags. Abstract of cand. diss.]. Belgorod, 2009, 21 p.
4. Bordyanskaya M.V. *Sposob polucheniya stroitel'nykh materialov* [Method for Obtaining Building Materials]. Patent RF, no. 2031875, 1995.
5. Artamonova A.V. [Astringent Substances on the Basis of Slag of Electric Steelmaking Production]. Moscow, Building materials Publ., 2011, no. 5, pp. 11–14 (in Russ.).
6. Ukolova A.V., Rezanov A.A., SHubin P.L. [Composite Building Material Based on Steel-Smelting Slag of "Oskol Electrometallurgical Combine"]. *Nauch. vestnik Voronezhskogo gos. arkhitekturno-stroitel'nogo un-ta, materialy 13-oy mezhreg. nauch. - prakt. konf: Vysokiye tekhnologii v ekologii (20-21 maya 2010)* [Scientific Herald of the Voronezh State Architectural and Construction University, Materials of the 13th Interregional Scientific and Practical Conference: High Technologies in Ecology]. Voronezh, 2010, pp. 110–114.
7. Zubekhin A.P., Dovzhenko I.G. [Improving the Quality of Ceramic Bricks with the Use of Basic Steelmaking Slags]. Moscow, Building materials Publ., 2011, no. 4, pp. 57–60 (in Russ.).
8. Fedynin N.I., Korobeynikov A.P., Voroshilov A.Yu. *Vyazhushcheye* [Binder]. Patent RF, no. 2186043, 2002.
9. Mechay A.A., Baranovskaya E.I., Lasankin S.V. [Autoclaved Cellular Concrete Using Electro-Steelmaking Slag]. *Trudy BGTU: Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv* [Proceedings Belgorod State Technical University: Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2011, no. 3, pp. 84–87 (in Russ.).
10. Korneeva E.V. *Bestsementnoye vyazhushcheye* [An Uncemented Astringent]. Patent RF, no. 2542074, 2015.

Received 6 March 2018**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Корнеева, Е.В. Использование электросталеплавильного шлага в производстве бесклинкерного вяжущего / Е.В. Корнеева, Г.И. Бердов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 35–40. DOI: 10.14529/build180305

FOR CITATION

Korneeva E.V., Berdov G.I. Use of Electric Furnace Slag in Production of Clinkerless Cement. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2018, vol. 18, no. 3, pp. 35–40. (in Russ.). DOI: 10.14529/build180305