

К ВОПРОСУ О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В.И. Чуманов, И.В. Чуманов, А.А. Курсанова, Ю.Е. Амосова

Проанализирована возможность комплексной переработки отвальных шлаков ОАО «Златоустовский металлургический завод». Обоснованы и проведены эксперименты по получению строительных материалов с заменой до 50 % цемента на специально подготовленные шлаки металлургического производства путем механической активации.

Ключевые слова: шлак, химический состав, измельчение, активация, величина частиц, испытания.

Переработка и утилизация шлаков сталеплавильного производства, в том числе отвальных, несмотря на большое количество работ в данном направлении [1–6], остается актуальной задачей для отечественной металлургии. Особенно остро проблема стоит на передельных заводах типа ОАО «Златоустовский металлургический завод» ввиду сложности состава образующихся соединений и отсутствия достаточно простых и эффективных технологий их переработки. За время работы предприятия, по разным оценкам, скопилось около 5 млн т шлаков. Согласно проведенной оценке шлаковых отвалов ОАО «ЗМЗ», порядка 60 % приходится на сталеплавильные шлаки, 20 % составляет металлический материал, около 12 % может быть лом огнеупоров, остальное – мусор.

Работе, непосредственно связанной с разработкой комплексной переработки шлаковых отвалов, предшествовала оценка их техногенной опасности. С этой целью были отобраны пробы шлака с разных участков и горизонтов отвала, всего 24 пробы. Спектрометрию на α -, β -, γ -излучение провели, используя исследовательскую базу ФГУП ПО «Маяк», г. Озерск. Все пробы показали отсутствие техногенных результатов, а именно: α -фон \leq среднестатистическому, или менее естественного, β -спектрометрия показала аналогичные результаты, α -излучение отсутствует.

Если вопросы термодинамического анализа устойчивости оксидных систем, твердофазного восстановления металлической составляющей, в том числе и с последующим жидкофазным восстановлением, как сырье для металлургической промышленности, нашли свое отражение в ряде работ [5, 6], то вопросы рациональных вариантов утилизации шлаков и их использование в других отраслях промышленности остались за гранью исследования, например, в производстве строительных материалов. Однако сырье, хранящееся, как правило, при неблагоприятных условиях, зачастую не соответствует нормативным требованиям, что вынуждает использовать различные методы его обработки для повышения активности и, соответствен-

но, эффективности при использовании в строительстве. Одним из таких методов является придание материалу определенной структурной неустойчивости или активности. Это возможно при механической, химической или термической активации.

Измельчение материала ведут, используя различного рода установки, различающиеся конструкцией и способами разрушения. Все конструкции, как правило, можно разделить на механизмы периодического и непрерывного действия, которые имеют широкий спектр применения для измельчения, перемешивания и диспергирования. Это могут быть роторно-лопастные, фильерно-ножевые, дисковые, конические, планетарные, пульсационные и другие механизмы, а также различные размольные машины и мельницы.

Разрушение твердых тел может производиться различными способами. По способу измельчения конструкции можно разделить на механизмы следующих действий: раскалывающего, ударного, раздавливающего, истирающе-раздавливающего, ударно-истирающего и т. д. При выборе способа помола необходимо иметь в виду, что при измельчении существует не только основной способ, но и второстепенные. Так, например, при раздавливающем способе существует и истирающее действие, которое не является основным и трудно поддается количественной оценке.

Исходя из физических свойств материала, соответственно выбирается и наиболее оптимальный способ его разрушения. Например, сырьевые материалы, используемые при изготовлении цемента, характеризуются высокой прочностью на сжатие и относительно малой прочностью на изгиб. Прочность цементного зерна при сжатии в 6–12 раз больше его же прочности при изгибе, растяжении, сдвиге. В шаровых мельницах зерна цементного порошка подвергаются преимущественно действию сжимающих сил, поэтому различные дробильные машины и, в частности, шаровую мельницу рационально использовать лишь для грубого помола. С увеличением требований к тонине помола цементного порошка, существенное умень-

шение затрат энергии могут дать лишь те способы, при которых материалы измельчались бы под влиянием прямых сдвигающих, разрывающих воздействий на них, а не в результате действия первоначально сжимающих сил.

Существует большое количество типов и видов измельчителей, отличающихся разными способами помола, характером, масштабом, а также качеством полученного порошка. Производительность такого оборудования может быть от нескольких килограмм до сотен тонн в час. При измельчении материала и довольно высокой концентрации энергии в размольной камере в результате взаимодействия мелящих тел с обрабатываемым веществом происходит не только измельчение, но и изменение структуры обрабатываемых частиц. Механохимическая активация приводит к изменению решетки вещества, сопровождающейся увеличением его потенциальной и поверхностной энергии и накопления энергии в деформируемом объеме [7, 8].

Шлаки металлургической промышленности по химико-минералогическому составу довольно близки к клинкеру, они содержат полупродукты синтеза клинкера, такие как C_2S , CaO , CS и многие другие, соответственно могут быть использованы для изготовления композиционных цементов. Однако применение этих шлаков ограничено вследствие их низкой гидравлической активности, обу-

словленной высокой степенью закристаллизованности составляющих продуктов [9].

Основной целью настоящей работы являлось изучение химического состава отвальных шлаков производства ОАО «ЗМЗ» и предварительная оценка возможности их использования в композиции с портландцементом. Для чего необходимо было определить химический состав шлака и оценить его однородность в отвалах, определив его модуль основности и модуль активности, а также оценить эффективность использования механической активации шлака на финишные свойства в готовой продукции.

Для проведения исследований пробы шлака отбирали с различных мест отвала, в результате получили, на наш взгляд, оптимальный химический состав, представленный в табл. 1.

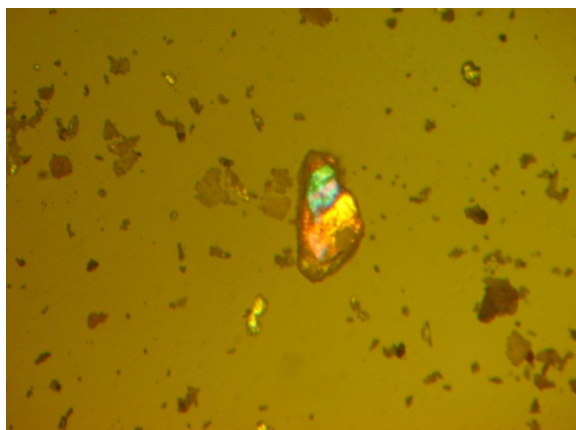
После отбора, с целью извлечения грубых включений, шлак просушивали, просеивали, а далее проводили магнитную сепарацию для исключения металлической составляющей шлака, которая составила 31%. Используя микроскоп МЕТАМ РВ 21, определяли размер частиц исходного шлакового материала (рис. 1), увеличение 80 раз.

Среднее значение величины частиц исходного шлака 0,0327 мм, при этом на рис. 1 можно увидеть, что частицы имеют сложную форму с достаточно неровными краями. При поляризованном свете мы наблюдаем довольно большой разбег

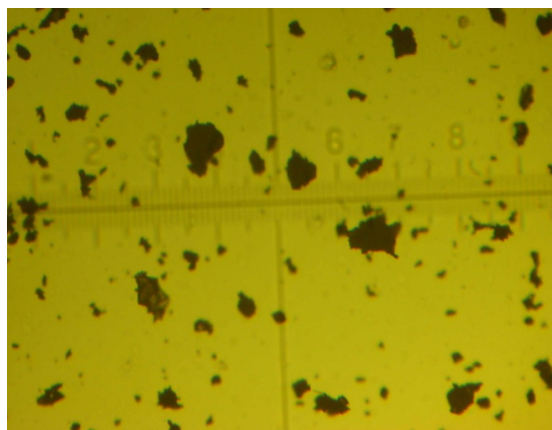
Таблица 1

Химический состав исследуемых проб шлака

Шлак (пробы)	Компоненты, мас. %											
	SiO ₂	CaO	P	S	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	FeO	NiO
№ 1	24,80	21,90	0,04	0,30	18,50	7,50	5,00	11,30	1,40	0,20	10,00	–
№ 2	18,40	47,40	0,27	0,35	6,20	5,80	3,00	1,70	0,23	0,15	15,90	–
№ 3	20,00	32,00	0,41	0,21	7,80	9,80	5,30	2,20	0,41	0,15	22,00	–
№ 4	17,70	22,16	0,13	0,28	8,60	4,66	3,25	3,20	0,63	0,20	43,88	0,34
№ 5	20,00	36,20	0,14	0,22	11,90	6,30	2,14	1,60	0,67	0,12	14,30	0,15
№ 6	23,90	25,10	0,16	0,07	12,40	4,10	4,40	6,90	1,25	0,34	24,40	0,14
№ 7	26,60	37,20	0,10	0,16	13,00	7,90	3,40	3,90	2,75	0,36	3,72	0,05



а)



б)

Рис. 1. Частицы исходного шлака: а – включения сложного состава при поляризованном свете; б – цена деления линейки 0,01 мм

цветов, что свидетельствует о сложном составе шлака, однако можно выделить три наиболее отчетливых цвета: желтый цвет, который свидетельствует о наличии оксида железа, красноватый – оксида титана, зеленый – оксида хрома.

Для механической активации исследуемого шлака использовали установку роторного типа с ударно-кавитационным измельчением [10]. Размол шлака вели на роторном диспергаторе, со следующими заданными характеристиками: частота вращения – 4200 об/мин, диаметр отверстий на боковых поверхностях ротора и статора – 4 мм, зазор между ротором и статором – 0,4 мм. Активацию вели один и два раза соответственно для сравнения величины помола и с целью последующей выработки технологии. После помола наблюдается уменьшение размера частиц до 0,0158 мм после первого помола и до 0,0063 мм после второго (рис. 2) при увеличении 80 раз.

Степень гидравлической активности шлака по аналогии с портландцементным клинкером может быть охарактеризована модулем основности и модулем активности. В зависимости от модуля основности шлаки можно разделить на основные, при $M_o \geq 1$, и кислые, когда $M_o < 1$. Модуль основности находят отношением содержащихся в шлаке

основных окислов к сумме кислотных окислов: $M_o = \% \text{CaO} + \% \text{MgO} / \% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Исходя из химического анализа исследуемых проб шлака (см. табл. 1), шлаки производства ОАО «ЗМЗ» являются основными, так как имеют модуль основности $M_o > 1$. Модуль основности характеризует гидравлическую активность шлаков, т. е. способность их порошков к самостоятельному твердению при смешивании с водой. Эта способность проявляется только у основных шлаков и тем больше, чем выше их модуль основности.

Улучшается качество шлаков и с повышением модуля активности, который выражается отношением количества глинозема в шлаке к содержанию кремнезема $M_a = \% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{SiO}_2 > 0,25$. В этом случае в шлаках возрастает относительное содержание алюминатов кальция, отличающихся от силикатов кальция быстрым твердением [11].

Физико-механические испытания кубиков из цемента и шлака с цементом в соотношении 50X50, размером 70X70X70 мм проводил ОАО «Катавский цемент», результаты испытаний приведены в табл. 2. Анализ представленных данных свидетельствует согласно ГОСТ 310.1 – ГОСТ 310.4 на ПЦ400, что у смешанного с активированным шлаком цемента уменьшились сроки схватывания, в то

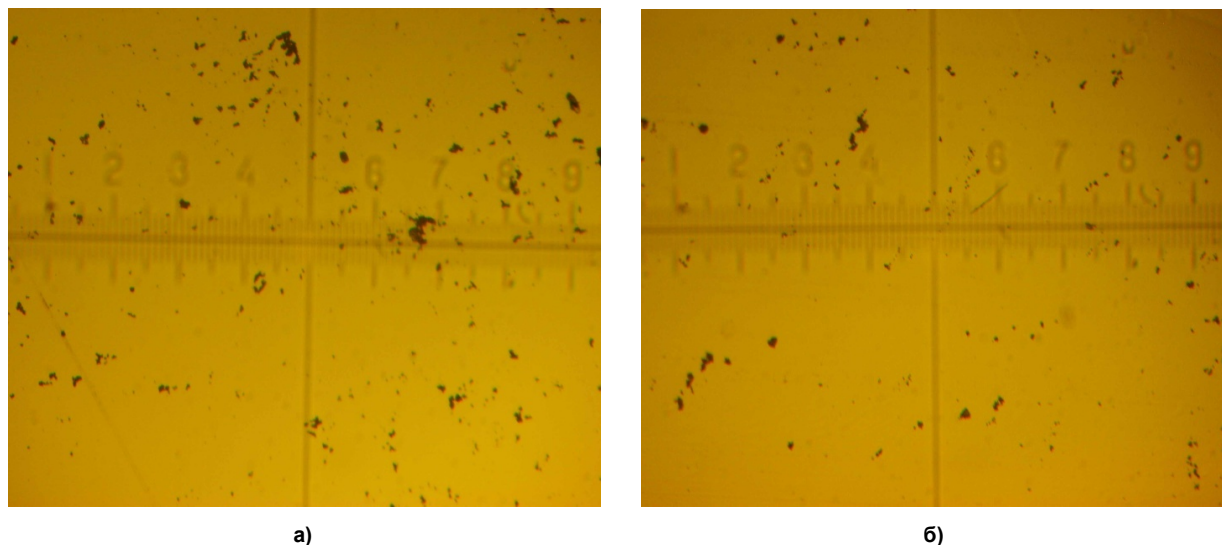


Рис. 2. Частицы шлака после измельчения: а – однократная активация; б – двукратная активация

Результаты испытаний кубиков из цемента и шлака с цементом

Таблица 2

№ п/п	Тонкость помола, остаток на сите 008, %	Нормальная густота	Сроки схватывания, ч : мин		Распływ конуса	Предел прочности, МПа	
			Начало	Конец		Изгиб 28 суток	Сжатие 28 суток
Неактивированный цемент							
1	18,9	27,00	2:40	3:50	104	5,80	39,3
Активированный со шлаком (50 % ПЦ и 50 % Ш)							
2	9,6	27,90	2:10	3:30	109	7,10	40,8
3	9,0	28,00	1:50	3:00	110	7,10	42,1
4	8,6	28,25	1:10	2:00	111	6,50	43,1

время как заводской ШПЦ стал схватываться медленнее. Также можем наблюдать увеличение предела прочности материала, как на сжатие, так и на изгиб.

Вывод

Таким образом, проведенные исследования показывают целесообразность комплексной переработки отвальных шлаков ОАО «ЗМЗ». Установлено, что шлаки не несут какой-либо техногенной опасности при работе с ними. Полученные результаты показывают, что отвальный шлак является основным и имеет гидравлическую активность. Шлак в отвале не однородный, встречаются включения разного состава, при этом модуль активности и основности имеет небольшой разбег и свидетельствует об активности шлака. Измельчение сталеплавильного шлака ведет к повышению его активности, к тому же механическую активацию можно использовать для восстановления, а в некоторых случаях и увеличения марки лежалых цементов. Улучшенные качественные характеристики дополняются положительным экономическим эффектом.

Литература

1. Демин, Б.Л. *Технологические образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки* / Б.Л. Демин, Ю.В. Сорокин, А.И. Зимин // *Сталь*. – 2001. – № 11. – С. 99–102.
2. Данилов, Е.В. *Современная технология утилизации сталеплавильных шлаков* / Е.В. Данилов // *Металлург*. – 2004. – № 6. – С. 38–39.
3. Гамей, А.И. *Схемы переработки металлургических шлаков* / А.И. Гамей, В.В. Наумкин, Н.В. Сухинова // *Сталь*. – 2007. – № 2. – С. 144–145.
4. Дильдин, А.Н. *Утилизация шлаков сталеплавильного производства* / А.Н. Дильдин, В.И. Чуманов, Т.А. Бендера // *Вестник ЮУрГУ. Сер. «Металлургия»*. – 2007. – Вып. 8, № 13(85). – С. 15–16.
5. Дильдин, А.Н. *Комплексное использование отходов сталеплавильного производства* / А.Н. Дильдин, В.И. Чуманов, И.В. Чуманов // *Металлург*. – 2010. – № 11. – С. 42–44.
6. *Твердофазное восстановление отходов сталеплавильного производства* / А.Н. Дильдин, В.И. Чуманов, И.В. Чуманов, В.Е. Еремяшев // *Металлург*. – 2012. – № 2. – С. 36–40.
7. Ходаков, Г.С. *Тонкое измельчение строительных материалов* / Г.С. Ходаков. – М.: Стройиздат, 1972. – 240 с.
8. Сулименко, Л.М. *Механохимическая активация вяжущих композиций* / Л.М. Сулименко, Н.И. Шалуненко, Л.А. Урханова // *Изв. вузов. Строительство*. – 1995. – № 11. – С. 63–68.
9. *Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве* / В.С. Горшков, С.Е. Александров, С.И. Иващенко, И.В. Горшкова. – М.: Стройиздат, 1985.
10. Пат. 2009114586 Российская Федерация, МПК В02С 13/14 (54). *Устройство для активации цемента* / В.А. Алексеев, В.И. Чуманов, Е.А. Трофимов, Р.Р. Гарифулин, И.В. Чуманов, А.А. Кирсанова. – Заявл. 20.04.2009; опубл. 27.02.2010, Бюл. № 6.
11. Волженский, А.В. *Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства)* / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

Чуманов Валерий Иванович, кандидат технических наук, профессор кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: maria@zb-susu.ru.

Чуманов Илья Валерьевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: chiv71@susu.ac.ru.

Кирсанова Алёна Андреевна, аспирант кафедры строительных материалов, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)790690. E-mail: kiss421@mail.ru.

Амосова Юлия Евгеньевна, кандидат педагогических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: zlat.om@yandex.ru.

ON THE COMPLEX PROCESSING OF STEEL SLAGS AND THEIR USE IN THE CONSTRUCTION

V.I. Chumanov, I.V. Chumanov, A.A. Kirsanova, Yu.E. Amosova

The paper analyzes the possibility of complex processing the dump slags of JSC "Zlatoust Metallurgical Plant". Experiments are founded and carried out on receiving construction materials with replacement to 50 % of cement with metallurgical slags specially prepared using mechanical activation.

Keywords: slag, chemical composition, size reduction, activation, particle size, test.

Chumanov Valeriy Ivanovich, candidate of engineering science, professor of the General Metallurgy Department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 7(3513)665829. E-mail: maria@zb-susu.ru.

Chumanov Il'ya Valer'evich, doctor of engineering science, professor, head of the General Metallurgy Department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 7(3513)665829. E-mail: chiv71@susu.ac.ru.

Kirsanova Alena Andreevna, post-graduate student of the Building Materials Department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 7(3513)790690. E-mail: kiss421@mail.ru.

Amosova Yuliya Evgen'evna, candidate of pedagogical science, associate professor of the General Metallurgy Department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 7(3513)665829. E-mail: zlat.om@yandex.ru.

Поступила в редакцию 19 марта 2013 г.