

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ

Хайдаров Б.Б., Суворов Д.С., Колесников Е.А., Мазов И.Н.,
Кузнецов Д.В., Марушина А.А., Жукова П.А.

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», г. Москва, Россия

Исследованы процессы обработки доменных гранулированных шлаков в аппарате вихревого слоя, проведен анализ гранулометрического состава, химического и фазового составов, величины удельной поверхности, приготовлены и исследованы образцы цементного камня на основе бесклинкерных вяжущих. Определены оптимальные параметры процесса обработки, исследовано влияние количества и метода добавления специальной добавки на прочностные свойства бесклинкерных вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков.

Ключевые слова: доменный гранулированный шлак, цемент, бесклинкерные вяжущие, прочность

DEVELOPMENT OF ENERGY-EFFICIENT PRODUCTION TECHNOLOGY AND INVESTIGATION OF CLINKER-FREE BINDING MATERIALS BASED ON BLAST-FURNACE GRANULATED SLAGS

Khaydarov B.B., Suvorov D.S., Kolesnikov E.A., Mazov I.N.,
Kuznetsov D.V., Marushina A.A., Zhukova P.A.

NUST MISIS

The research the processes of processing of blast-furnace granular slags in a vortex layer activator, were analyzed, the granulometric composition, chemical and phase compositions, the specific surface area were analyzed, samples of cement stone based on clinker-free binders were prepared and investigated. Were investigated the optimum parameters of the processing process, the influence of the quantity and method of adding a special additive on the strength properties of the clinker-free binders on the basis of blast-furnace granulated slags.

Keywords: blast-furnace granular slag, cement, clinker-free binder materials, strength

E-mail: bekozod1991@mail.ru

Введение

Известно, что металлургическое производство связано с образованием значительного количества технологических отходов (шлаков, шламов, окалины, пыли газоочистки и др.), которые накапливаются на металлургических предприятиях, причем совершенствование технологий не всегда сопровождается сокращением объема этих отходов. Удельный выход шлака при производстве черного металла изменяется в широких пределах — в доменном производстве от 280 до 960 кг/т чугуна, в сталеплавильном — от 80 до 250 кг/т стали, а в ферросплавном в несколько раз превышает выход выплавляемого металла.

Основную проблему представляют шлаки, накопленные в виде отвалов — терриконов высотой до 45–50 м. В России, по некоторым оценкам, только сталеплавильных шлаков накоплено свыше 250 млн. т, они занимают площадь около 1,3 тыс. га. Дополнительно к этому в отвалы ежегодно сваливается около 5–7 млн. тонн шлаков. Наибольший объем переработки шлака текущего производства достигнут в доменном переделе. Доменный шлак, как правило, перерабатывается в жидком состоянии, при этом производится гранулированный шлак, шлаковая пемза или вата. Содержание металлических включений в доменных шлаках, по различным оценкам, не превышает 3 %. В процессе транспортировки и переработки жидкой части в продукцию металлические включения осаждаются и концентрируются в ковшовых остатках, где их доля достигает 5–9 %. Таким образом, отвальные доменные шлаки представляют интерес как сырье для производства строительных материалов, а также как источник вторичного металла. В зависимости от способа первичной переработки, продолжительность вылеживания для получения устойчивой структуры составляет от 90 дней до 4–9 лет. Таким образом, задача эффективной переработки и утилизации отвальных шлаков металлургической промышленности является актуальной и важной. Успешное решение данной задачи позволит значительно снизить экологическую нагрузку в регионах расположения металлургических предприятий, в перспективе — рекультивировать или ввести в хозяйственный оборот значительный объем площадей, а также позволит получать коммерчески востребованную продукцию.

Одним из перспективных путей применения доменных шлаков является их использование в качестве компонентов и исходного сырья для получения вяжущих смесей для гражданского и дорожного строительства. Постепенно возрастающий объем строительства делает чрезвычайно актуальной задачу получения высококачественных строительных материалов из максимально дешевого сырья местного производства. Использование металлургических шлаков в качестве сырья для получения вяжущих имеет ряд преимуществ, описанных выше. Однако необходимо отметить, что в настоящий момент не существует технологий, которые бы позволяли эффективно использовать шлаки металлургического производства в дорожной отрасли. Существующие подходы к использованию — получение гравия, щебеночных материалов и т.п. не позволяют эффективно использовать пылевидную фракцию шлака и т.н. шлаковую мелочь. Кроме того, протекание процессов выветривания и разрушения структуры шлаков при хранении, ограничивает возможность для использования шлаковых отходов как строительного материала в строительстве «как есть».

В работах Глуховского показана возможность применения доменных гранулированных шлаков в качестве строительных материалов, при добавлении

щелочность компонента. В работах 60–80-ых годов главным методом помола доменного гранулированного шлака выступал помол в барабанных мельницах, но данный метод значительно устарел, а так же обладает технологическими недостатками — время обработки составляет десятки часов, грануляционный состав таких материалов не всегда соответствует цементам, высокое энергопотребление и шумовое загрязнение. Таким образом, встает вопрос о необходимости разработки нового метода с более высокой энергоэффективностью.

1. Исходные материалы

В качестве материалов, которые составили основу бесклинкерных вяжущих выступали доменные гранулированные шлаки различного производства — ПАО Северсталь (г.Череповец, Россия) и НЛМК (г.Липецк, Россия). Состав доменных гранулированных шлаков и сравнение состава с цементным клинкером показано в табл. 1.

Табл. 1

Сравнение химического состава исходных шлаков цементного клинкера

Соединение	Содержание масс. % в граншлаке ПАО «Северсталь»	Содержание масс. % в граншлаке НЛМК	Содержание масс.% в цементе
MgO	12	7	2–4
Al ₂ O ₃	10	5	4–7
SiO ₂	37	28	20–23
CaO	37	52	60–75
Fe ₂ O ₃	0,1	0,3	1–4

Отмечается близость химического состава шлаков ПАО «Северсталь» и НЛМК с типичным составом цементного клинкера, что дает возможность предположить высокие вяжущие свойства у материала на основе данных типов шлаков. Также был произведен расчет модуля основности и индекса активности для шлаков, которые составили 1,19 и 3,19, 1,17 и 4.82 соответственно для шлаков Публичное акционерное общество «Северсталь» и Новолипецкого Metallургического Комбината. Данные значения подтверждают предположения о вяжущих свойствах материалов на основе доменных гранулированных шлаков данного типа.

2. Методы синтеза и исследования

2.1. Синтез бесклинкерного вяжущего и приготовление образцов цементного камня. В настоящей работе для создания технологии получения бесклинкерных вяжущих путем переработки доменных шлаков используется аппарат вихревого слоя (АВС). Данный выбор обоснован рядом технологических преимуществ по сравнению с имеющимися технологическими решениями. Современные технологии включают применение барабанных и планетарных мельниц, но энергоэффективность данных устройств значительно ниже применяемого в данной работе прибора. При проведении работы было установлено, что использование метода АВС позволяет обеспечить существенно более высокую производительность и снизить удельный расход энергии при проведении процесса механической активации шлаковых материалов.

АВС представляет собой электромагнитный индуктор, заключенный в охлаждаемый корпус, в рабочую зону которого помещена сменная вставка из нержавеющей стали с ферромагнитными частицами (стержни). Внешний вид прибора показан на рис. 2.1

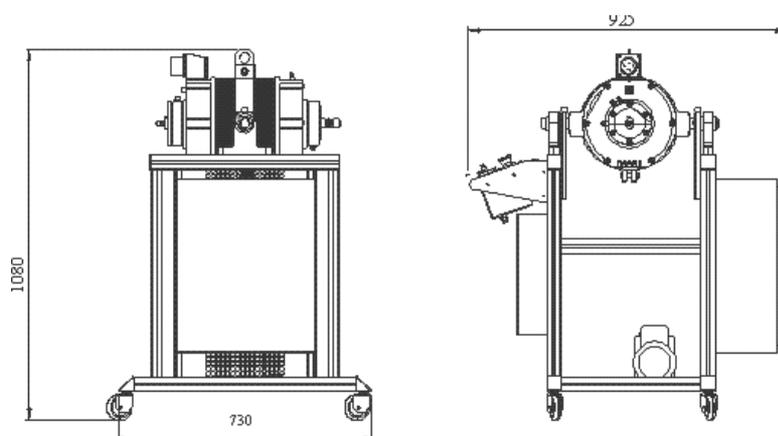


Рис. 2.1. Внешний вид прибора ABC — 80

При получении образцов в реактор помещалась насыпка доменного гранулированного шлака в количестве 100 грамм, после чего проводилась обработка, длительность которой была 3 минуты. Отделение порошкового материала от ферромагнитных частиц проводилась с применением сита с размером ячейки 1 мм.

Для проведения исследования прочностных свойств цементного камня были приготовлены образцы кубической формы с размером ребра 2 см, водо-шлаковое отношение составляло 0,25. При приготовлении образцов использовались вяжущие на основе доменного гранулированного шлака, которые были обработаны в ABC с добавлением химического компонента, повышающего прочность цементного камня. Для исследования влияния метода добавления специального компонента была приготовлена серия образцов, в которых компонент вводился в раствор при приготовлении цементного камня. Также проведено исследование влияния количества добавки на прочностные свойства цементного камня. После приготовления образцы выдерживались в климатической камере при температуре 22–25 °С и относительной влажности более 90%.

2.2. Исследование гранулометрического состава. Исследование гранулометрического состава проводилось с применением метода лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Fritsch Analysette 22. Было проведено исследование порошковых проб бесклинкерных вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков при обработке в ABC. Для проведения пробоподготовки порошковая проба была диспергирована в объеме воды с применением ультразвукового гомогенизатора для предотвращения агрегации отдельных частиц. По результатам измерения были получены гистограммы распределения частиц по размерам, а также данные о среднем размере частиц. Полученные результаты сравнивались с портландцементом марки М400, исследование которого проводилось аналогичным методом.

2.3. Исследование величины удельной поверхности. Исследование величины удельной поверхности образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота по теории БЭТ с применением прибора Nova 1200e. Для проведения исследования порошковая проба проходила стадию дегазации для удаления адсорбированной влаги с поверхности образца. Дегазация проводилась в течении 2 часов при температуре 200 °С. Полученные данные сравнивались с результатами анализа портландцемента марки М400.

2.4 Исследование морфологии вяжущих и цементного камня на их основе. Приготовленные образцы бесклинкерных материалов на основе доменного гранулированного шлака для оценки величины частиц были исследованы

с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3. Порошковая проба наносилась тонким слоем на поверхность токопроводящей углеродной ленты, после чего проводилось исследование. Для изучения структуры цементного камня на основе бесклинкерных вяжущих также применялся метод растровой электронной микроскопии. Исследование проводилось на образцах, разрушенных при проведении прочностных испытаний с целью определения предела прочности.

2.5. Исследование прочностных свойств цементного камня на основе шлака.

Приготовленные образцы кубической формы были исследованы с применением испытательной машины Instron 150 LX. Скорость нагружения составляла 1 МПа/сек. Для исследования были взяты образцы на 28 сутки.

2.6. Исследование фазового состава. Для исследования фазового состава образцов вяжущего на основе доменного гранулированного шлака и цементного камня на его основе был использован рентгеновский дифрактометр Дифрей. Исследование проводилось на порошковых пробах, предварительно диспергированных.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оптимизация процесса обработки в АВС. Проведение процесса оптимизации обработки доменного гранулированного шлака в АВС проводилось при изменении соотношения между количеством шлака и стержней в реакторе, а так же при изменении времени обработки. В результате процесса оптимизации было получено 12 образцов с различным временем обработки и соотношением шлак/стержни. Полученные образцы были исследованы с применением метода лазерной дифракции, низкотемпературной адсорбции азота и растровой электронной микроскопии. Результаты исследований среднего размера показаны в табл. 2.

Табл. 2

Средний диаметр частиц шлака после активации в АВС при различных режимах.

Отношение шлак/цилиндры (масс)	3 мин	5 мин	7 мин
1:2	10,77 мкм	8,02 мкм	8,46 мкм
1:2,5	27,57 мкм	16,69 мкм	9,69 мкм
1:3	38,85 мкм	26,58 мкм	14,17 мкм
1:3,5	47,33 мкм	10,91 мкм	22,75 мкм

Отмечается, что увеличение соотношения шлак/стержни приводит к увеличению среднего размера частиц, а время обработки приводит к уменьшению данного параметра. Сравнительный анализ цемента марки М400 показал, что средний размер данного материала составляет 16,66 мкм. Установлено, что применение данного метода обработки доменного гранулированного шлака позволяет получить материал с гранулометрическим составом, схожим с цементом М400.

Исследование величины удельной поверхности проводилось также на 12 образцах обработанного доменного гранулированного шлака. Результаты исследования показаны в табл. 3.

Величина удельной поверхности шлака после активации в АВС при различных режимах

Отношение шлак/цилиндры (масс, г)	Удельная поверхность, м ² /г		
	3 мин	5 мин	7 мин
1:2	1,509	2,244	3,267
1:2,5	1,454	2,256	2,154
1:3	1,39	1,362	2,489
1:3,5	0,61	1,379	1,917

При проведении исследования установлено, что увеличение отношения шлак/стержни приводит к уменьшению величины удельной поверхности. Изменение времени обработки приводит к увеличению удельной поверхности. Также проведено исследование цемента марки М400, величина удельной поверхности для данного материала составила 1,78 м²/г. Стоит отметить, что также проведено сравнение данных образцов с шлаком, обработанным в шаровой мельнице в течении 24 часов. Для образца, полученного при обработке доменного гранулированного шлака в шаровой мельнице, величина удельной поверхности составила 2,37 м²/г.

Исследование структуры порошковых материалов показало результаты, схожие с непрямыми методами исследований, такими как метод лазерной дифракции и низкотемпературной адсорбции азота. Микрофотографии образцов бесклинкерных вяжущих материалов и цемента марки М400 показаны на рис. 3.1.

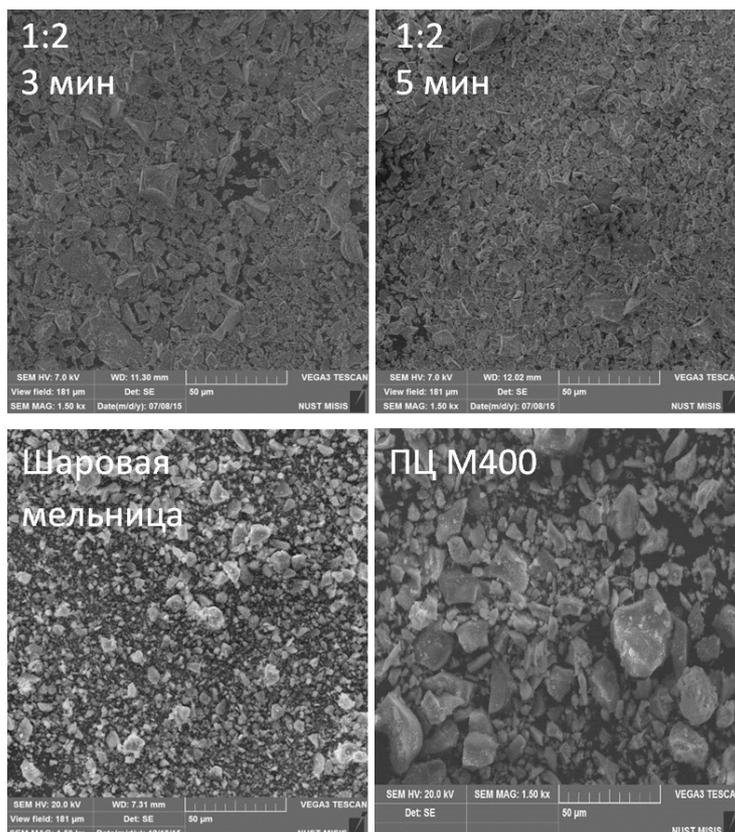


Рис. 3.1. Микрофотографии бесклинкерных вяжущих и цемента М400

На микрофотографиях, изображенных на рис.3.1, показаны образцы бесклинкерных вяжущих, полученных при различных условиях, различными методами и образец цемента марки М400. Отмечается, что частицы шлака, полученные с применением АВС и шаровой мельницы, отличаются от цемента М400 меньшим размером. Образцы, полученные на АВС состоят из частиц с формой близкой к пластинчатой.

На основании проведенных исследований сделаны выводы об оптимальном режиме обработки доменного гранулированного шлака с применением АВС. Сделано предположение, что ухудшение структурных параметров порошкового материала с увеличением соотношения шлак/стержни, связано с затруднением процесса помола при невозможности вращения большого количества стержней. Также было установлено, что применение АВС позволяет получать материалы по структурным характеристикам, не уступающим цементу марки М400. Определены оптимальные параметры обработка доменного гранулированного шлака — соотношение шлак/стержни — 1:2 и время 3–5 минут.

3.2. Исследование прочностных свойств цементного камня на основе бесклинкерных вяжущих материалов. Для приготовления образцов цементного камня на основе бесклинкерных вяжущих материалов были обработаны два типа шлаков с различным количеством добавки NaOH. Данная добавка вводилась в реактор АВС. Проведено исследование морфологии порошкового материала, полученного данным методом. Результаты исследования показаны на рис. 3.2.

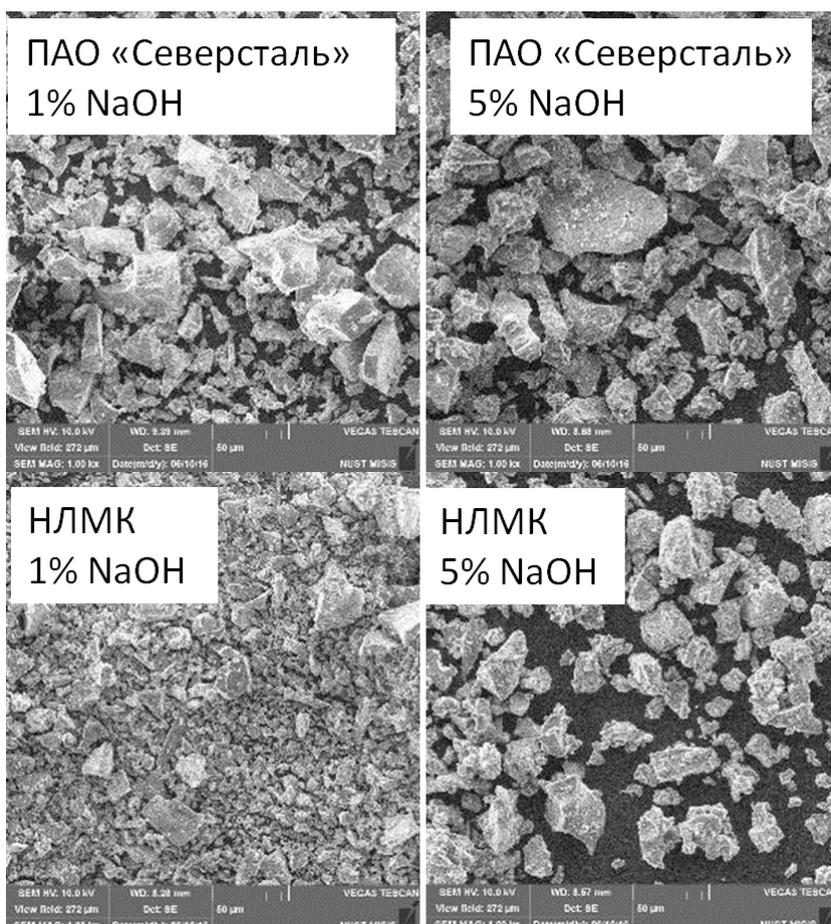


Рис. 3.2. Микрофотографии бесклинкерных вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков с различным содержанием NaOH

На представленных на рис. 3.2 микрофотографиях показаны образцы вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков с различным содержанием NaOH. Отмечается влияние добавки на морфологию частиц и на изменение поверхности. Предположительно, NaOH выступает в роли модификатора, покрывая поверхность частицы слоем до 100 нм. Проведен дополнительный фазовый анализ с целью определения начала кристаллизации стеклофазы гранулированного шлака при обработке в ABC совместно с NaOH, дифрактограммы образцов показаны на рис. 3.3.

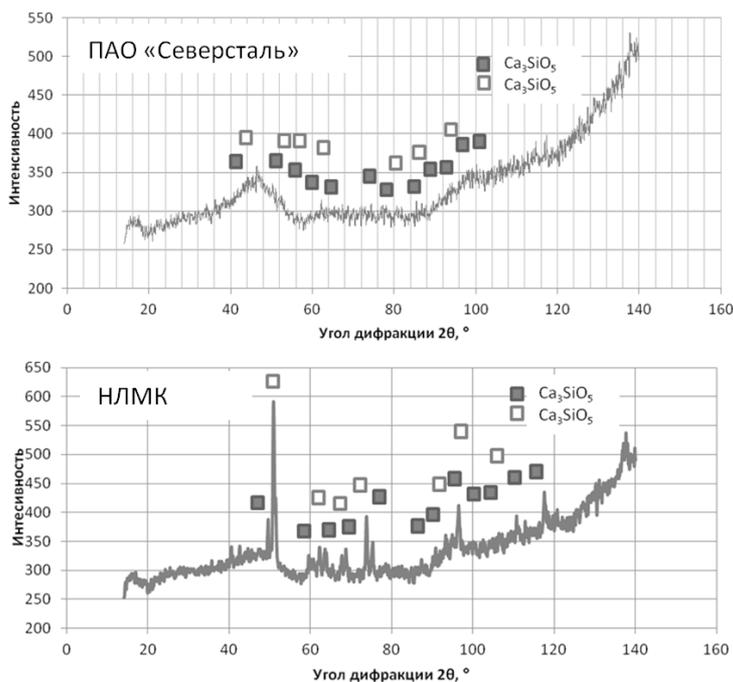


Рис. 3.3. Дифрактограммы шлаков после обработки в ABC

На дифрактограммах, показанных на рис. 3.3, отмечается наличие фаз, отвечающих цементному клинкеру. Доменный гранулированный шлак НЛМК имеет более интенсивные максимумы, в отличие от шлака ПАО «Северсталь», что объясняется различием химического состава.

Далее были изготовлены образцы цементного камня. Образцы изготавливались с использованием исследованных вяжущих, а так же по альтернативной технологии, при которой NaOH добавлялся через раствор. Результаты сравнения прочностных свойств образцов цементного камня показаны на рис. 3.4.

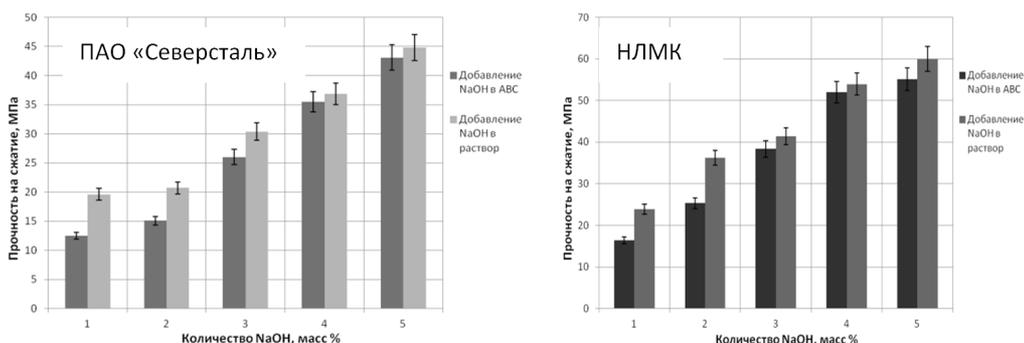


Рис 3.4. Сравнение прочностных свойств образцов цементного камня

Результаты исследований, показанных на рис. 3.4, показывают, что прочностные свойства вяжущих на основе доменного гранулированного шлака возрастают при увеличении количества NaOH в составе образца. Образцы с содержанием гидроксида натрия в количестве 5 % показали наибольшую прочность — 45 МПа и 60 МПа для шлака ПАО «Северсталь» и НЛМК соответственно. Также, отмечается, что способ добавления NaOH влияет на свойства образцов. При добавлении гидроксида натрия через раствор при приготовлении образцов позволяет получить среднюю прочность на 2–4 МПа, что объясняется наиболее оптимальным распределением NaOH по образцу, что позволяет более равномерно протекать реакции гидратации отдельных частиц вяжущего. На прочностные свойства вяжущего влияет и тип используемого шлака, образцы на основе шлака ПАО «Северсталь» имеют прочность ниже по сравнению с образцами на основе шлака НЛМК на 10–15 МПа, что объясняется различием химического и фазового составов, а частности количества CaO в составе шлаков.

Увеличение прочности на 2–4 МПа при изменении метода добавления NaOH может быть классифицировано как погрешность, но эта закономерность проявляется во всех образцах, что доказывает более высокие прочностные свойства образцов при добавлении NaOH через раствор.

Также был проведено исследование фазового состава образцов цементного камня. Результаты исследования показаны на рис. 3.5.

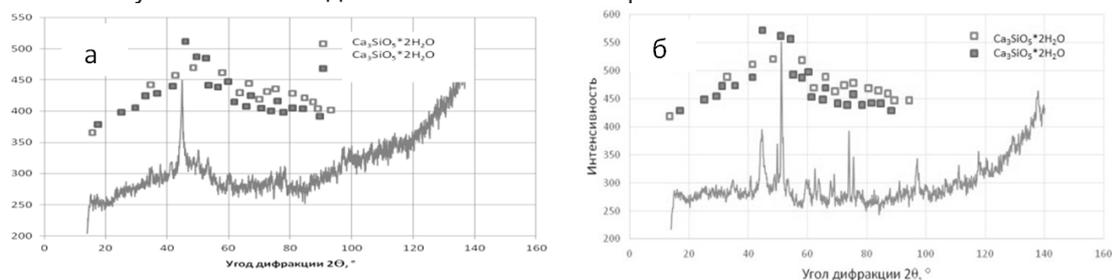


Рис. 3.5. Дифрактограммы образцов цементного камня: а — на основе шлака ПАО «Северсталь»; б — на основе шлака НЛМК

На дифрактограммах, показанных на рис. 3.5, представлено исследование фазового состава образцов цементного камня на основе шлаков двух типов — ПАО «Северсталь» и НЛМК. Отмечается наличие гидратированных фаз, отвечающих фазам цементного клинкера, также стоит отметить, что в составе образца на основе шлака НЛМК присутствуют дополнительные фазы. Наличие дополнительных максимумов, отвечающих дополнительным фазам, может быть связано с разницей химического состава исходных шлаков.

Выводы

В ходе выполнения данной работы проведено исследование фазового и химического состава доменных гранулированных шлаков, результаты исследования показывают возможность применения данного материала для получения бесклинкерных вяжущих.

Проведено широкое исследование по процессу оптимизации помола доменного гранулированного шлака с использованием энергоэффективной технологии. Установлено, что время помола и условия, такие как отношение количества доменного гранулированного шлака к мелющим телам, влияют на структуру получаемого вяжущего. Варьируя данные параметры возможно получать вяжущее с удельной поверхностью от 1,5 до 3,2 м²/г и со средним размером частиц от 8 до 47 мкм.

Выбраны оптимальные параметры работы АВС, позволяющие сохранить высокую энергоэффективность и приемлемые свойства конечного материала. Установлены процесса фазообразования в бесклинкерных вяжущих материалах на основе доменного гранулированного шлака.

Изготовлены образцы цементного камня на основе доменного гранулированного шлака. Проведенные прочностные испытания показали, что образцы цементного камня на основе бесклинкерных вяжущих имеют прочность 45 МПа и 60 МПа для шлака ПАО «Северсталь» и НЛМК соответственно, что превышает прочность цемента м400.

ЛИТЕРАТУРА

1. Escalante Garcia J. I, Mendez Nonell J., Gorokhovskiy A., Fraire Luna P. E., Mancha Molinar H., Mendoza Suarez G., Reactividad y propiedades mecanicas de escoria de alto horno activada por alcalis, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 2002, vol.41, no. 5, pp. 451–458.
2. Рекомендации по изготовлению шлакощелочных бетонов и изделий на их основе. — М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1986. — 55 с.
3. Боженков, П. И. Комплексное использование минерального сырья и экология / П. И. Боженков. — М.: изд-во АСВ, 1994. — 264 с.
4. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / В. С. Горшков [и др.]; М.: Стройиздат, 1985. — 273с.
5. Глуховский, В. Д., Пахомов В. А. Шлакощелочные цементы и бетоны / В. Д. Глуховский, В. А. Пахомов. — Киев.: изд-во Будивельник, 1978. — С. 182

REFERENCES

1. Escalante Garcia J. I, Mendez Nonell J., Gorokhovskiy A., Fraire Luna P. E., Mancha Molinar H., Mendoza Suarez G., Reactividad y propiedades mecanicas de escoria de alto horno activada por alcalis, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 2002, vol.41, no. 5, pp. 451–458.
2. Rekomendatsii po izgotovleniyu shlakoshchelochnykh betonov i izdeliy na ikh osnove [Recommendations for the production of slag-alkali concretes and products based on them]. Moscow, NIIZHB Gosstroya SSSR, 1986, 55 p. (in Russian)
3. Bozhenov P. I. Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya i ekologiya [Complex use of mineral raw materials and ecology]. Moscow, izd-vo ASV, 1994, 264 p. (in Russian)
4. Gorshkov B. C., Aleksandrov S. Ye., Ivashchenko S. I., Gorshkova I. V. Kompleksnaya pererabotka i ispol'zovaniye metallurgicheskikh shlakov v stroitel'stve [Complex processing and use of metallurgical slags in construction]. Moscow, Sroyizdat, 1985, 273 p. (in Russian)
5. Glukhovskiy V. D., Pakhomov V. A. Shlakoshchelochnyye cementy and betony. Kiev, izd-vo Budivelnik, 1978, p. 182. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 21.04.17