

## МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНОГО ЦЕМЕНТА. ОТРАБОТКА РЕЖИМА ОТБЕЛИВАНИЯ ШЛАКА

**Панова В.Ф.**, к.т.н., профессор (panova\_vf@rambler.ru)

**Панов С.А.**, к.т.н., доцент

**Карпачева А.А.**, к.т.н., доцент

Сибирский государственный индустриальный университет  
(654007, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

**Аннотация.** Рассмотрен вопрос получения безотходной технологии на металлургическом предприятии, на котором образуются доменные шлаки. Описана технология осветления шлака путем его выстаивания и водной грануляции только части расплава. Металлические включения, осевшие на дно ковша, рекомендовано применять для переплава. Указаны факторы, влияющие на вязкость и степень белизны шлака. Осветленный шлак рекомендован для получения цветного цемента.

**Ключевые слова:** металлургические отходы; доменные шлаки, отбеливание, декоративные строительные материалы, цветные вяжущие.

Цемент – один из важных компонентов строительной индустрии, однако он является и самым затратным, энергоемким материалом. Практика показала, что вяжущими свойствами обладает гранулированный доменный шлак, однако он засорен темноокрашенными примесями и не пригоден для получения цветных цементов [1].

Целью настоящей работы являлось получение цемента на основе доменного гранулированного шлака, активизируя его сульфатным и щелочным активаторами. До проведения процесса активации необходимо осуществить процедуру осветления, т.е. разработать технологию отбеливания шлакового расплава и подобрать пигмент, при этом использовать только техногенные продукты металлургии, которые занимают отвалы территории и нарушают экологический баланс. В работе исследованы техногенные продукты металлургических комбинатов ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» г. Новокузнецка (это бывшие Кузнецкий металлургический (КМК) и Западно-Сибирский (ЗСМК) металлургические комбинаты). Состав шлаков этих комбинатов приведен в таблице. Физико-механические характеристики шлака ЗСМК приведены ниже:

Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	2900/2900
Плотность в зерне, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	1700/2500
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	1190/1510
Водопоглощение, % . . . . .	12/15
Пористость зерен, % . . . . .	33/13
Межзерновая пустотность, % . . . . .	46/15
Прочность в цилиндре, МПа . . . . .	48/63
Показатель истираемости, % . . . . .	58/47

**П р и м е ч а н и е.** В числителе – значения характеристик для гранулированного шлака, в знаменателе – для дробленого.

Для того, чтобы начать применять шлаки, их обязательно нужно исследовать на токсичность, т.е. содержание установленных нормативами вредных веществ, по количеству не превышающих предельно допустимой концентрации (ПДК). Важной характеристикой является радиоактивность, т.е. содержание элементов Ra, Th, K. Исследования на радиоактивность шлаков ЗСМК осуществлялись по ГОСТ 30108 – 94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной активности естественных радионуклидов». Результаты испытаний представлены следующими данными:

Радиационный параметр	Результат измерения, Бк/кг
Удельная активность K <sup>40</sup> . . . . .	139 (66)
Удельная активность Ra <sup>226</sup> . . . . .	116 (24)
Удельная активность Th <sup>232</sup> . . . . .	31 (10)
Суммарная удельная эффективная активность . . . . .	168,4 (42,7)

**П р и м е ч а н и е.** В скобках указана погрешность измерения.

Итак, суммарная удельная эффективная активность доменного гранулированного шлака ЗСМК составляет 168,4 ± 43 Бк/кг, это менее 370 Бк/кг (предусмотрено ГОСТом для I класса сырья), что делает его пригодным для всех видов строительства, в том числе и жилья.

Состав и свойства шлаков зависят от способа их охлаждения: при медленном охлаждении шлак образует кристаллической структуры, плотный, прочный (отвальный, дробленый материал); быстроохлажденный гранулированный шлак содержит около 90 % стекловидной активной фазы (рис. 1).

Анализируя химический состав шлаков разных проб (см. таблицу), можно отметить, что они имеют близкий

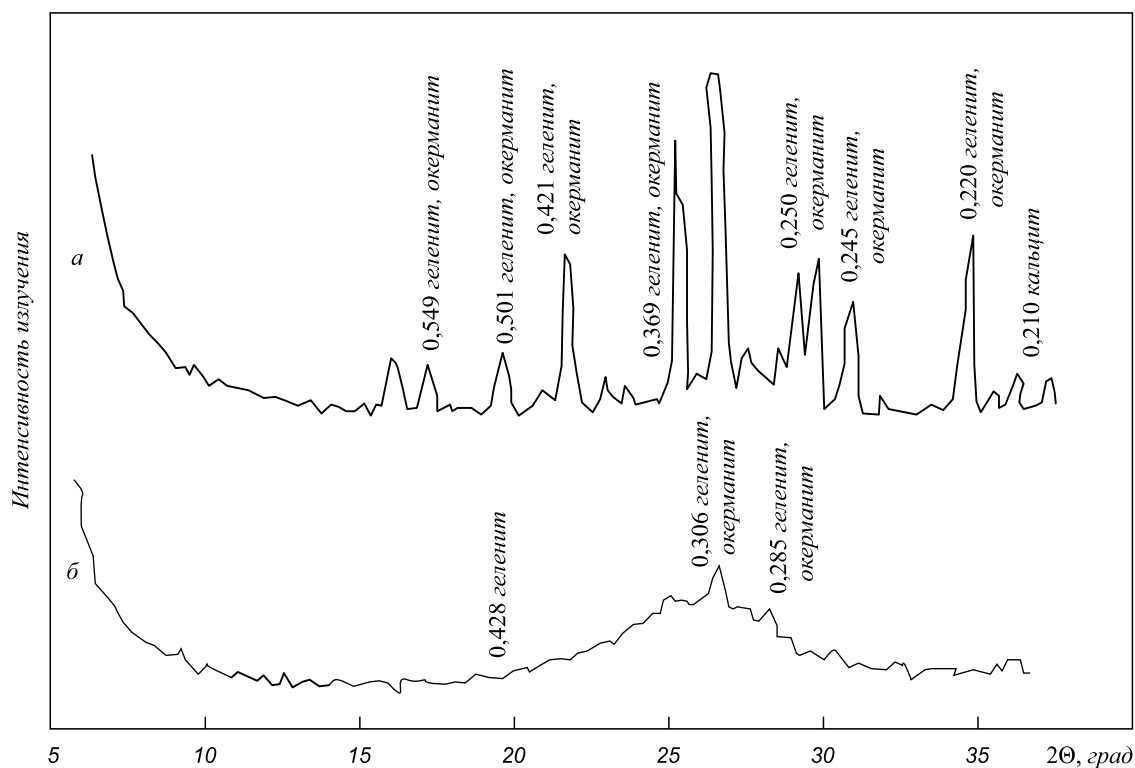


Рис. 1. Дифрактограмма доменного шлака:

*a* – медленно охлажденный доменный шлак (преобладают минералы группы мелилита – геленит –  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , окерманит –  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ; немного кальцита); *б* – быстроохлажденный доменный шлак (преобладает рентгеноаморфное вещество; немного – минералы группы мелилита – геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ; мелилит  $\text{Ca}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_7$ ; окерманит –  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ )

#### Химический состав шлаков ЗСМК и КМК

Вид шлака	Содержание оксидов, %									
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{K}_2\text{O}$	ППП
Дробленый ЗСМК	36,01	12,01	34,42	9,55	3,73	0,43	0,99	0,87	0,57	1,6
Гранулированный ЗСМК	35,42	14,23	35,84	9,89	1,89	0,65	0,85	0,62	0,61	0
	35,73	14,93	34,40	9,64	2,27	0,69	1	0,7	0,64	0
	35,80	10,66	41,74	6,55	2,37	0,49	0,94	0,62	0,56	0
Гранулированный КМК	37,30	13,69	35,75	7,57	2,89	0,8	0,48	0,89	0,63	0

химический состав, т.е. представляют относительно однородные сырьевые материалы. Установлено, что шлаки мокрой грануляции (гранулированный шлак ЗСМК) содержат несколько меньшее количество темноокрашенных оксидов (оксиды марганца, железа) по сравнению со шлаком полусухой грануляции (шлак КМК) и особенно медленноохлажденным шлаком (дробленый шлак ЗСМК).

Декоративность растворов и бетонов обеспечивается чаще всего применением цветного цемента. Наиболее эффективный способ его получения – использование белого клинкера, в котором ограничено количество красящих оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В металлургических шлаках эти оксиды входят в состав металлургических включений, которые в шлаковом расплаве относятся к тяжелым фракциям. Таким образом,

степень белизны шлака зависит от содержания в них элементов-красителей, называемых хромофорами. Такими элементами являются Fe, Ni, Mn, Cr, Ti, Cu и др. Первое место среди хромофоров занимает оксид железа (III), который придает интенсивный цвет – красный, бурый, желтый. Ион  $\text{Fe}^{+2}$  дает зеленоватые и голубоватые цвета. При анализе химического состава доменных гранулированных шлаков двух металлургических комбинатов (КМК и ЗСМК) установлено, что содержание железистых примесей ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) доходит до 3,7 %.

Была выдвинута гипотеза, что при выдержке расплавленного шлака в ковшах более тяжелые фракции выпадут в осадок, т.е. гранулировать необходимо только часть расплава. В связи с этим была поставлена задача: изучить влияние времени выдерживания в ковшах шлакового расплава на способность его к последующей

грануляции, а также исследовать влияние времени выдержки шлака в ковшах на вязкость расплава, степень белизны гранулированного шлака доменного производства.

По степени вязкости шлаки делятся на «короткие» и «длинные». К первым относят шлаки, характеризующиеся сравнительно коротким температурным интервалом изменения вязкости, т.е. небольшой интервал времени перехода при охлаждении расплава из подвижного в неподвижное состояние. Ко вторым относят шлаки, характеризующиеся значительным температурным интервалом изменения вязкости. Вязкость таких шлаковых расплавов при 1500 °С превышает 2 Па·с, а коротких – менее 0,6 Па·с. Шлаки с вязкостью в пределах от 0,6 до 2 Па·с относятся к расплавам с так называемой промежуточной вязкостью. Вязкость шлаков зависит от химико-минералогического состава и температуры [2]. Для шлака одного и того же состава зависимость вязкости от температуры выражается формулой

$$\eta = A_e \frac{B}{RT},$$

где  $A_e$ ,  $B$  – константы, зависящие от энергии активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Установлено, что значение  $B$  закономерно уменьшается по мере повышения содержания  $\text{SiO}_2$  в доменных шлаках. Так, например, при изменении содержания  $\text{SiO}_2$  от 31,3 до 53,9 % величина  $B$  уменьшается от 171,19 до 77,85 кДж. Вязкость расплава растет с усложнением структуры получающихся силикатов. Короткие шлаковые расплавы в процессе вспучивания, осуществляемого после обработки распыленной водой, настолько увеличивают свою вязкость, что делаются практически неподвижными и, следовательно, трудно поддаются вспучиванию. Длинные доменные шлаковые расплавы, богатые кремнеземом и относительно бедные оксидами щелочно-земельных и других двухвалентных металлов,

изменяют вязкость постепенно. Высокая вязкость этих расплавов препятствует их кристаллизации.

На рис. 2 представлены кривые изменения вязкости в интервале температур 1200 – 1600 °С. Кривые вязкости для более легкоплавких расплавов 1 и 2 показывают, что при температуре 1250 °С эти расплавы имеют еще относительно низкую вязкость, равную 3 и 7 Па·с, обеспечивающую достаточную подвижность и способность к грануляции. Достижение такой же вязкости для более тугоплавких расплавов 3 и 4 требует поднятия температуры расплавов не менее чем на 150 – 200 °С. Химический состав доменных шлаков КМК и ЗСМК приближается к составу синтетического шлака № 1, т.е. эти шлаки при температуре около 1300 °С имеют вязкость в пределах 4 Па·с и по вышеприведенным данным способны гранулироваться.

Отработку технологии отбеливания шлакового расплава проводили в цехе его переработки. Исследования осуществляли на доменном шлаке ЗСМК. Шлак от доменной печи до места грануляции транспортируется в ковшах. Температура расплава в ковшах на конечном пункте колеблется от 1300 до 1400 °С. Грануляционная установка представлена на рис. 3. В верхнюю часть лотка поступает вода под давлением, поднимая и одновременно охлаждая подаваемую струю расплава из ковша и приемной ванны. Под действием воды расплав охлаждается и рассыпается на отдельные гранулы, которые падают на лоток и к его основанию. Шлак из нижней части лотка удаляется с помощью бульдозера на склад. В процессе исследования шлак выдерживался в ковшах от 0,5 до 2 ч.

Установлено, что даже после двух часов выдерживания шлак имеет вязкость, при которой возможна грануляция. Однако чем больше времени стоят ковши, тем большее количество затвердевшей массы остается на дне и на стенках ковша. Эту массу условно называют «коржами». При исследовании установлено, что коржи содержат от 40 до 70 % железа (определено методом обработки магнитом измельченного остатка).

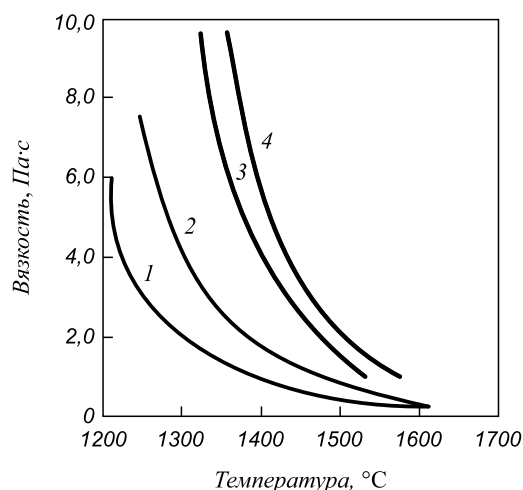


Рис. 2. Зависимость вязкости шлаков от температуры расплава

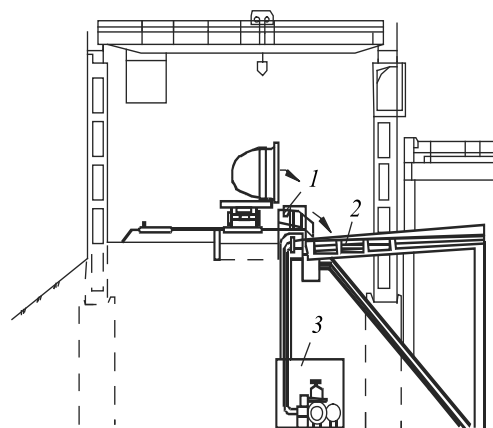


Рис. 3. Гидрожелобная установка для грануляции шлака на ЗСМК:  
1 – приемная ванна; 2 – грануляционный желоб;  
3 – центробежный насос

В результате эксперимента подтверждено, что при выстаивании шлакового расплава в ковшах более тяжелые фракции (а это в основном железистые включения) оседают, и грануляции можно подвергать только часть расплава – 70 – 75 %. Установлено, что оптимальное время выстаивания шлакового расплава составляет около 45 мин (рис. 4).

Температура расплава в это время составляет около 1200 °С, вязкость системы находится в пределах 6 – 7 Па·с, что обеспечивает достаточную подвижность массы для осуществления грануляции. Чем дольше выстаивается в емкостях шлаковая горячая масса, тем меньший объем расплава способен выливаться, тем больше остается затвердевшего шлака на дне и стенках ковша (до 45 % через 2 ч). Время выдержки, несомненно, влияет на степень белизны шлака, но до определенных пределов (до 60 – 70 мин), после чего остается неизменной.

Грануляция обеспечивает дополнительное «водное» отбеливание шлака, которое заключается в окислении железа  $Fe_2O_3$  до  $Fe_3O_4$ ; последний обладает малой красящей способностью. Это явление зафиксировано при использовании водного охлаждения белого клинкера [3].

Шлаковый расплав, находясь в определенном термодинамическом состоянии, подвергаясь резкому охлаждению водой при грануляции, скачкообразно вызывает энергетическое изменение в системе. Отбеливание шлака объясняется изменением координации красящих оксидов, снижением валентности железа и образованием бесцветных кристаллов алюмината кальция.

Рекомендовано оптимальное время выстаивания расплава – 30 – 45 мин, при этом степень белизны гранулированного шлака составляет 65 – 70 %, т.е. такие материалы пригодны для производства цветных цементов и бетонов [4].

Степень белизны шлака определена на колориметре по количеству отраженного света и составила до отбеливания 50 – 60 % (при выдержке расплава в ковшах в течение 15 – 20 мин), после отбеливания – 65 – 70 % (при выдержке расплава в течение 40 – 60 мин). Известно, что по степени белизны цемент делится на 1-ый, 2-ой, 3-ий сорта, степень белизны их составляет 90 – 100 %, 80 – 90 %, 70 – 80 % соответственно. Для декоративных цементов допускается 65 – 67 % [1].

Установлено, что при хранении гранулированного шлака более одного года на открытом воздухе идут обратные процессы с появлением желтого оттенка, который снижает степень белизны. Поэтому отбеленные шлаки для получения декоративных вяжущих, а также

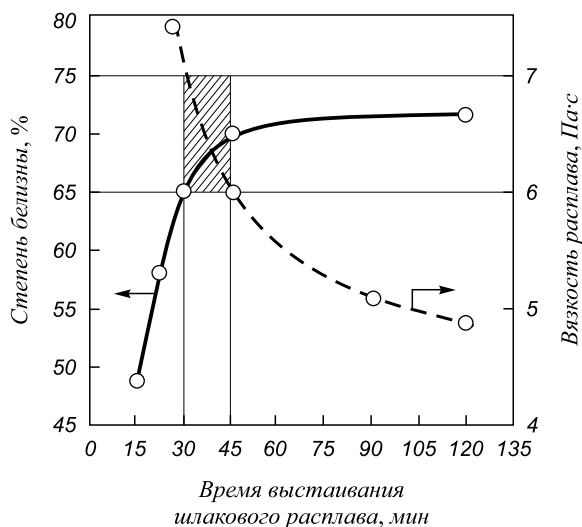


Рис. 4. Влияние времени выстаивания шлакового расплава на его вязкость и степень белизны гранулированного шлака. Заштрихована оптимальная область для отбеливания и грануляции шлака

бетонов и растворов необходимо хранить в закрытых емкостях и применять в свежем виде с выдержкой не более трех месяцев.

Предложено избавиться от темноокрашенных примесей путем выстаивания шлака до вязкости, позволяющей гранулировать расплав. Установлено, что грануляции можно подвергать часть (70 – 75 %) расплава шлака после отстаивания его в течение 30 – 45 мин при температуре около 1200 °С без остатка расплава с металлическими примесями на дне ковша (коржей). Грануляция обеспечивает дополнительно водное отбеливание. Коржи необходимо направлять на переплав.

**Выводы.** Гранулированный шлак после отбеливания относится к третьему сорту, степень его белизны 65 – 67 %, и он может быть применен для получения цветных цементов после добавки пигмента.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: Учебник для вузов. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
2. Гончаров Ю.И., Иванов А.С., Гончарова М.Ю., Евтушенко Е.И. // Изв. вуз. Строительство. 2002. № 4. С. 50 – 53.
3. Баженов П.И., Холопова Л.И. Цветные цементы и их применение в строительстве. – М.: Стройиздат, 1968. – 169 с.
4. Панов С.А., Панова В.Ф. Декоративные строительные материалы из отбеленного и активированного шлака. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2010. – 216 с.

© 2014 г. Панова В.Ф., Панов С.А.,  
Карпачева А.А.  
Поступила 17 июня 2014 г.

## METALLURGICAL WASTE FOR COLORED CEMENT. SLAG BLEACHING MODE

**Panova V.F.**, *Cand. Sci. (Eng.), Professor*  
(panova\_vf@rambler.ru)

**Panov S.A.**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor*

**Karpacheva A.A.**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor*

**Siberian State Industrial University** (42, Kirova str., Kemerovo region, Novokuznetsk, 654007, Russia)

**Abstract.** The article considers the problem of obtaining non-waste technology for steel plant, producing blast-furnace slag. The technology of slag bleaching by its setting and water granulation only part of the melt is described. It is recommended to apply for remelting metallic inclusions that have settled to the bottom of the bucket. The factors, affecting the viscosity and degree of slag whiteness, are given in the paper. The clarified slag is recommended for colored cement.

**Keywords:** metallurgical wastes; blast furnace slag, bleaching, decorative building materials, colored binders.

## REFERENCES

1. Volzhenskii A.V. *Mineral'nye vyazhushchie veshchestva: Uchebnik dlya vuzov* [Mineral binding materials: Textbook for universities]. Moscow: Stroiizdat, 1986. 464 p. (In Russ.).
2. Goncharov Yu.I., Ivanov A.S., Goncharova M.Yu., Evtushenko E.I. The peculiarities of factors and structural irregularity of metallurgical slag. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2002, no. 4, pp. 50–53. (In Russ.).
3. Bazhenov P.I., Holopova L.I. *Tsvetnye tsementy i ikh primeneniye v stroitel'stve* [Coloured cements and their usage in building]. Moscow: Stroiizdat, 1968. 169 p. (In Russ.).
4. Panov S.A., Panova V.F. *Dekorativnye stroitel'nye materialy iz otbelennogo i aktivirovannogo shlaka* [Decorative building materials from bleached and activated slag]. Novokuzneck: izd. SibGIU, 2010. 216 p. (In Russ.).

Received June 17, 2014