

РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 669.046:658.567.1:691

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ЦВЕТНОГО ЦЕМЕНТА. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА
ДЕКОРАТИВНОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ОТБЕЛЕННОГО 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, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Описаны состав и свойства техногенных отходов металлургических предприятий для получения цветного цемента. За основу вяжущего принят отбеленный осветленный шлак. Активаторы и пигменты – техногенные продукты: пыль газоочистки производства извести – щелочной активатор, заменяющий известь; отход коксохимического производства – сульфатный активатор вместо дефицитного гипсового камня; отработанная формовочная смесь (продукт литейного производства) – активатор помола цемента; отход метизного производства – красный пигмент. Подобран оптимальный состав шлакового цемента, изучены факторы, влияющие на его свойства. Разработана технологическая схема получения цветного цемента марки 250 с активностью 27,4 МПа. Для оценки качества сырья предложен универсальный показатель – коэффициент основности.

Ключевые слова: металлургические отходы, доменные шлаки, отбеливание, декоративные строительные материалы, цветные вяжущие, оптимизация состава, рациональный состав.

В предыдущей работе [1] приведены рекомендации по осветлению доменного шлака ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК». Целью настоящего исследования является разработка состава цемента на основе металлургических отходов с использованием отбеленного гранулированного шлака ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», подбора к нему щелочного, сульфатного активаторов, интенсификатора помола и пигмента, применяя при этом вторичные минеральные ресурсы. Исследования активности доменного шлака как компонента вяжущего показали, что он находится в области VI тройной диаграммы состава вяжущих (рис. 1). Это доказывает недостаток в шлаке ЗСМК щелочных оксидов в отличие от стандартных цементов (рис. 1, области III, IV, V).

Для оценки качества любого сырьевого материала, в том числе отходов промышленного производства, предложен универсальный показатель – коэффициент основности ($K_{осн}$), который определяется по формуле

$$K_{осн} = \frac{CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O}{0,93SiO_2} - \frac{0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3}{0,93SiO_2}$$

Числитель показывает количество условно свободного оксида CaO, необходимого для образования силикатов кальция, а знаменатель – количество CaO, необходимого для связывания SiO_2 в моносилкат кальция.

Задаваясь необходимым значением $K_{осн}$ для силикатной системы, можно рассчитать соотношение

двух компонентов шихты бесклинкерного цемента. Для вяжущих веществ (цемента, гипса, жидкого стекла) значения $K_{осн}$ шихты находятся в диапазоне 1,2 – 1,6; для исследуемых шлаков они колеблются в пределах 1,10 – 1,19, что подтверждает версию о нехватке щелочного компонента [2]. В качестве последнего в цементе чаще всего используется известь, расчет количества которой можно осуществить, зада-

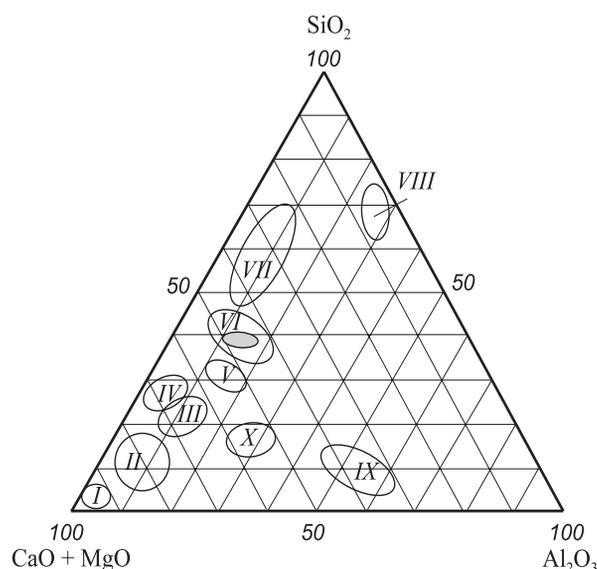


Рис. 1. Диаграмма состава вяжущих тройной системы: I, II – области извести; III – V – области цементов; VI, VII, X – области доменных шлаков; VIII – области трасс; IX – область глиноземистого цемента

ваясь $K_{\text{осн}} = 1,6$. Химический состав шлака приведен в табл. 1. Используя данные этой таблицы, запишем уравнение

$$1,6 = \frac{(\text{CaO} + 0,93 \cdot 6,55) - (0,55 \cdot 10,66 + 0,35 \cdot 2,37)}{(0,93 \cdot 35,8)},$$

решая которое получаем, что количество CaO равно 53,5 %, т.е. столько извести должно быть в шихте цемента. Однако в доменном шлаке содержится 41,74 % CaO, значит необходимо добавить к нему 11,76 % щелочного компонента.

Учитывая, что на металлургическом комбинате имеется производство извести, при получении которой образуется пыль газоочистки, было предложено изучить ее состав и свойства и, по возможности, заменить чистую известь на техногенный продукт – пыль газоочистки известкового производства. Последняя образуется при обжиге извести и собирается в электрофильтрах. Исследование свойств пыли показало ее высокую дисперсность. При просеве через сито № 008 остаток составляет менее 3 %. Химический состав пыли газоочистки приведен в табл. 1.

Известковая пыль имеет насыпную плотность 660 кг/м³. Обработка ее в 5 %-ном растворе HCl позволяет подтвердить наличие в ее составе 50 – 60 % кальция CaCO₃. Кроме того, известковая пыль содержит 20 – 30 % портландита Ca(OH)₂, 5 – 6 % извести CaO и до 5 % примесей (рис. 2).

Ранее доказано, что введение тонкомолотого карбонатного наполнителя увеличивает водоудерживающую способность малощелочных растворных смесей и способствует образованию гидроминералов. Предполагаем, что применение известковой пыли дает возможность повысить активность шлака, его водоудерживающую способность и устранить негативные явления в изделиях (высолы, дутики).

Произведем расчет количества известковой пыли как щелочного активатора. Для получения цемента необходимо рассчитать, какое количество щелочного компонента с коэффициентом $K_{\text{осн}} > 1$ нужно добавить в шлак ($K_{\text{осн}} < 1$) для повышения коэффициента основности смеси до 1,6. Для этого воспользуемся соотношением

Сырье с $K_{\text{осн}} > 1$: Сырье с $K_{\text{осн}} < 1$ и произведем расчет

Таблица 1

Химический состав компонентов шлакового цемента

Содержание оксидов, %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
в доменном гранулированном шлаке							
35,8	10,66	41,74	6,55	2,37	0,49	0,56	0,94
в известковой газоочистной пыли (две пробы)							
3,95	1,07	61,79	1,21	3,77	0,30	0,10	0,05
5,46	1,48	85,55	1,67	5,21	0,42	0,14	0,07

Примечание. В шлаке, кроме представленных, еще содержалось 0,62 % MnO, а в пыли – 27,76 % ППП.

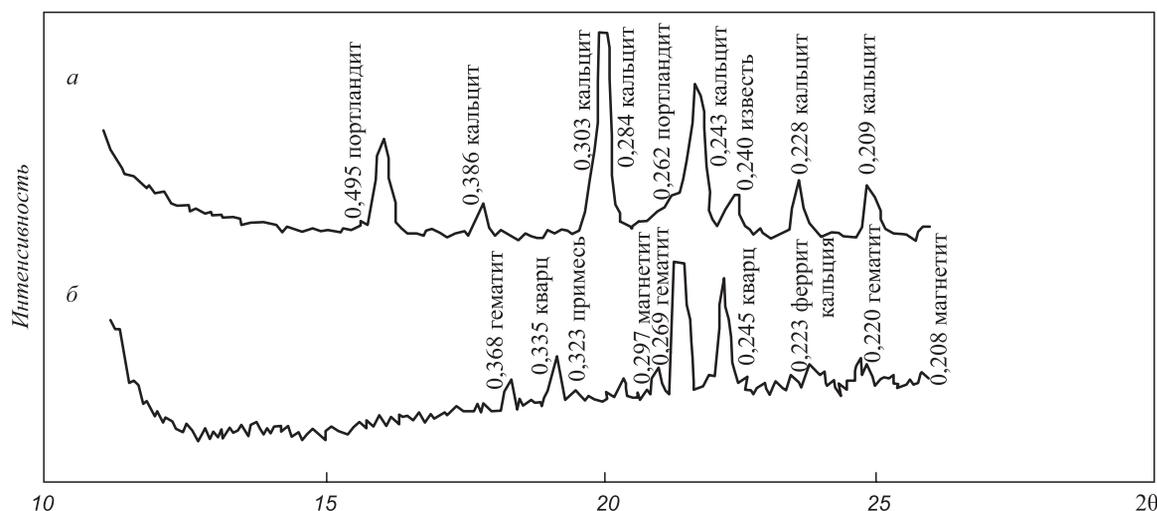


Рис. 2. Дифрактограмма газоочистной пыли известкового хозяйства:

а – обычная проба (50 – 60 % CaCO₃, 20 – 30 % Ca(OH)₂, 5% CaO); б – проба, обработанная HCl (α-Fe₂O₃; Fe₃O₄; CaFe₂O₄; кварц)

$$\frac{[(CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O) - (n0,93SiO_2 + 0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)]x}{(n0,93SiO_2 + 0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3) - (CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O)} = 1,$$

где $n = 1,6$ – заданный коэффициент основности цементной смеси; x – количество сырья с параметром $K_{осн} > 1$ (известковая пыль), приходящееся на одну часть сырья с $K_{осн} < 1$ (шлак).

По результатам расчета получаем, что $x = 0,15$, т.е. столько частей пыли приходится на 1 часть шлака (или 13 % пыли и 87 % доменного шлака), что близко к результатам проведенного лабораторного опыта по оптимизации состава вяжущего.

Известно, что для повышения активности цемента, кроме щелочного, необходим сульфатный активатор. Сульфатная активация шлака отличается от щелочной тем, что в этом случае сульфатный компонент непосредственно взаимодействует с глиноземом, гидратом оксида кальция и водой с образованием гидросульфоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, способствующего повышению прочности цемента за счет увеличения плотности, так как объем полученных продуктов больше, чем реагируемых.

Влияние активирующих шлак добавок можно проанализировать по рис. 2. Дифрактограмма гранулированного шлака (рис. 3, проба 1) показывает преобладание рентгеноаморфного вещества. Щелочной активатор

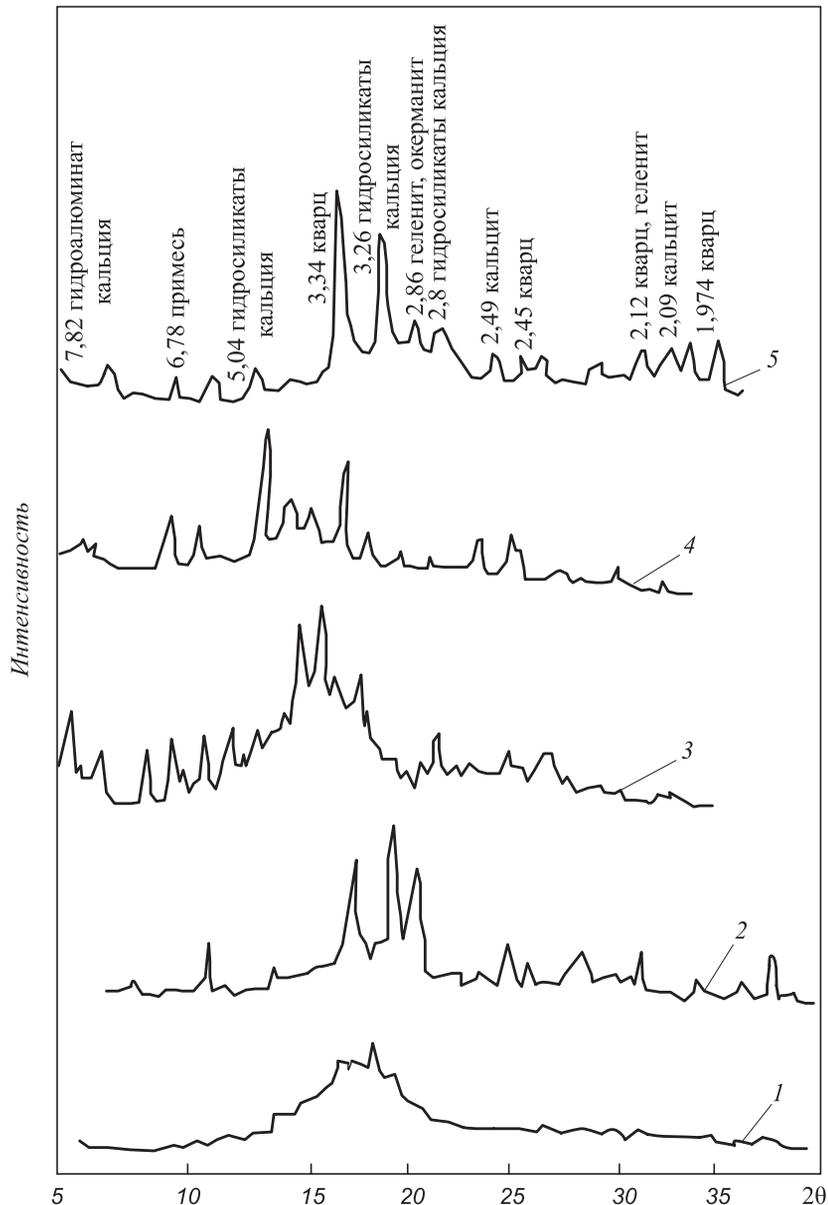


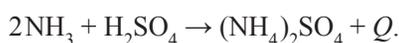
Рис. 3. Дифрактограммы активированного гранулированного шлака: 1 – без добавок; 2 – с щелочным активатором; 3 и 4 – с 15 и 5 % сульфатного активатора; 5 – шлаковое вяжущее оптимального состава (присутствуют C_4AH_{13} ; $C_2SH(A)$; геленит, окерманит; кварц, кальцит)

проявляется в виде пиков на дифрактограмме (рис. 3, проба 2). Увеличение сульфатной добавки от 5 до 15 % отражается на дифрактограммах (пробы 3, 4). Новообразования в виде пиков определяются по количеству и интенсивности характерных пиков.

Дифрактограмма вяжущего оптимального состава, в котором в качестве активаторов твердения шлака были исследованы попутные продукты коксохимического производства (сульфат натрия), показывает появление различных новообразований: гидроалюминатов, гидросиликатов кальция (геленита, окерманита, эттрингита, присутствие кварца, кальцита, гидратных соединений, портландита). В результате работы карбонатной составляющей (известковой пыли) образуется $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, C_4AH_{13} и другие гидроминералы (рис. 3, проба 5).

Далее рассмотрим состав и свойства сульфатного компонента – отхода коксохимического производства. Для сульфатной активации цементов на практике применяется порошок гипсового камня или строительный гипс, однако в Кузбассе отсутствует гипсовое сырье, но есть сульфатосодержащие отходы. В настоящей работе исследованы продукты коксохимического производства: сульфат аммония и сульфат натрия.

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ является побочным продуктом, который образуется в сульфатном отделении цеха улавливания коксохимического производства. Исходным сырьем служит аммиак, содержащийся в коксовом газе, или гидроксид натрия. Получение сульфата аммония основано на реакции нейтрализации аммиака серной кислотой в сатураторах или адсорберах:



Образующийся сульфат представляет собой белые прозрачные кристаллы размером до 6 – 8 мм. Истинная плотность кристаллического сульфата при 20 °С составляет 1768 кг/м³. Насыпная плотность сульфата аммония колеблется в пределах 780 – 830 кг/м³. Сульфаты хорошо растворяются в воде, с повышением температуры их растворимость увеличивается. Химически чистый сульфат аммония содержит 21,24 % N₂ или 25,76 % NH₃; 10 % H₂O; 2,6 % H₂SO₄; 43,1 % веществ, нерастворимых в толуоле.

Для получения цемента, кроме химической, необходима механическая и тепловая активации шлака. Механическая активация предполагает измельчение до тонкодисперсного состояния. Если обычный портландцемент имеет удельную поверхность до 250 м²/кг, то бесклинкерные шлаковые цементы должны иметь удельную поверхность 300 – 500 м²/кг [4]. Для ускорения процесса измельчения был введен инициатор помола, в качестве которого использован отход литейного производства ЗСМК – отработанная формовочная смесь (ОФС). Установлено, что она состоит из модификации кварца и примеси глины, которые претерпе-

ли термическую обработку (заливка расплава в «земляные» формы осуществляется при температуре около 1450 °С). Так называемая «формовочная земля» представляет собой сыпучий материал в виде мелкого песка с модулем крупности 1,8 – 2,0.

Гранулированный шлак подвергался измельчению без добавки и с добавкой ОФС в количестве 3 и 6 %. Время помола изменялось от 30 до 60 мин (рис. 4). Установлено, что зерна кварца ОФС являются интенсификатором помола. При одинаковом времени помола проба шлака с добавкой ОФС дает остаток на сите № 008 не более 4,5 % ($S_{\text{уд}} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$), а без нее – 12 % ($S_{\text{уд}} = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Можно предположить, что составляющие микронаполнителя принимают участие в формировании структуры цементного камня. Тонкоизмельченные кварцевые и связующие компоненты ОФС обладают химической активностью и способствуют образованию гидросиликатов кальция и других новообразований, особенно при тепловлажностной обработке [2]. Установлено, что время помола шлака с добавкой ОФС составляет 30 – 35 мин, увеличение времени до 60 мин не дает эффективных показателей [5 – 7].

В качестве пигмента для шлакового цемента наравне с традиционными был рассмотрен отход метизного производства (ОМП), который дает высокую степень окрашивания в количестве до 5 % без снижения активности вяжущего, практически не влияет на морозостойкость (табл. 2). Добавка пигментов (сурика железного, оксида хрома, ультрамарина) в пределах до 20 % от массы вяжущего не ухудшает морозостойкость; при введении 4 % других пигментов (киновари, охры, сажи) резко снижается морозостойкость цементного камня. Следовательно, для получения цветных бетонов, укладываемых в конструкции, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию, не все пигменты могут быть использованы [8].

Исследуемый продукт – ОМП – в виде шлама образуется после нейтрализации кислых железосодержащих обработанных травильных растворов. Шламы образуются в результате химического удаления окали-

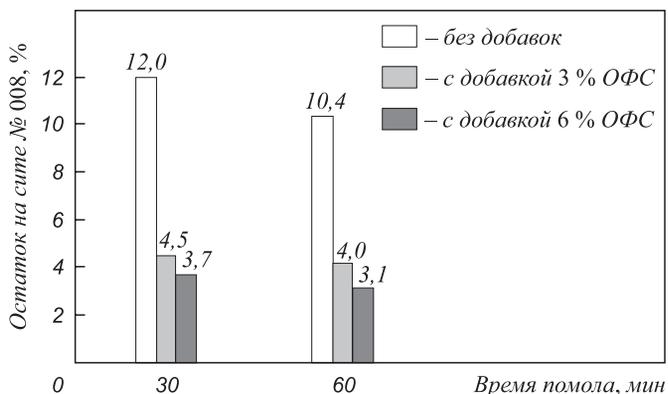


Рис. 4. Влияние интенсификатора помола на дисперсность гранулированного шлака

Т а б л и ц а 2

**Морозостойкость образцов (циклы)
из цементного камня в зависимости от вида
и количества добавляемых пигментов**

Пигмент	Морозостойкость цементного камня при содержании пигмента, %				
	0	4	8	20	30
Охра	200	150	100	50	–
Сурик железный	200	200	200	150	150
Оксид хрома	200	200	200	–	–
Пиролюзит	200	200	200	150	100
Ультрамарин	200	200	200	100	–
Киноварь	200	150	100	50	–
Сажа	200	100	50	–	–
ОМП	200	200	200	150	100

ны со стальных изделий. Окалина на стали располагается слоями в виде оксидов трех форм: Fe_2O_3 (гематита), Fe_3O_4 (магнетита) и FeO (вюститита). К химическим способам удаления окалины относятся травление (кислотное, электрохимическое, щелочное) и восстановление оксидов до железа металлического нитратом натрия. Наибольшее распространение получило травление в растворах серной и соляной кислот. В результате нейтрализации кислых железосодержащих сточных вод и отработанных травильных растворов образуется шлак, который вывозится в отвалы. После оттаивания и сушки шлака получается порошок красного цвета, характерный для гематита; это подтвердили результаты рентгеновских исследований. Удельная поверхность дисперсного материала составляет около $700 \text{ м}^2/\text{кг}$, насыпная плотность – $650 \text{ кг}/\text{м}^3$ в рыхлом состоянии. Этот техногенный продукт предлагается в качестве пигмента для шлаковых бетонов и растворов.

Основные характеристики цветного бесклинкерного шлакового вяжущего определяли в соответствии с ГОСТ 310 – 85. Для определения активности цемента были изготовлены балочки размером $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$, одна часть которых была испытана через 28 суток нормального твердения, а другая после ТВО по режиму $3 + 10 + 3 \text{ ч}$. Характеристика вяжущего представлена следующими данными:

Характеристика	Значение
Прочность при сжатии, МПа	25
Состав вяжущего, %:	
гранулированный шлак	71 – 79
известковая пыль – щелочной активатор	15 – 20
ОФС – инициатор помола	3 – 6
сульфатный активатор	3
ОМП – пигмент	до 5
Тонкость помола (остаток на сите № 008), %	не более 3

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	400 – 450
Водопотребность, %	28 – 30
Истинная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	2,6 – 2,8
Насыпная плотность в рыхлом состоянии, $\text{кг}/\text{м}^3$	980 – 1000
Начало схватывания, мин	20 – 25
Конец схватывания, ч	1 – 40
Прочность, МПа, при естественном твердении 7 суток:	
при изгибе	1,72
при сжатии	10,10
Прочность, МПа, при естественном твердении 28 суток:	
при изгибе	2,26
при сжатии	22,00
Прочность, МПа, после ТВО ($t = 90 - 95^\circ\text{C}$, режим $3 + 8 + 3 \text{ ч}$):	
при изгибе	2,48
при сжатии	27,40

На состав и способ изготовления декоративного шлакового цемента получен патент № 2232139 «Декоративный шлаковый цемент» от 13.01.2003.

На основании научно-практических экспериментов разработаны технологическая схема производства декоративного шлакового вяжущего и технологический регламент, запроектирован цех по его производству на территории ЗСМК, но из-за недостатка финансов проект был заморожен.

Выводы. Для применения доменного гранулированного шлака как основного компонента получения декоративного цемента разработана технология его отбеливания. Определены активизирующие добавки – отходы металлургии в оптимальном количестве; разработана технологическая схема получения цветного цемента марки 250 с активностью 27,4 МПа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Панова В.Ф., Панов А.С., Карпачева А.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 10. С. 5 – 9.
2. Панова В.Ф. Техногенные продукты как сырье для строительной индустрии. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2009. – 289 с.
3. Панов С.А., Панова В.Ф. Декоративные строительные материалы из отбеленного и активированного шлака. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2010. – 216 с.
4. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
5. Баженов Ю.М. – В кн.: Строительное материаловедение – теория и практика. Сб. трудов. Всероссийской научно-практической конференции. – М.: Изд-во СИП РИА, 2006. С. 13 – 16.
6. Кузьмина В.П. // Строительные материалы. 2000. № 5. С. 15.
7. Завадский В.Ф., Косач А.Ф., Дерябин П.П. Стеновые материалы и изделия. – Омск: СибАДИ, 2005. – 254 с.
8. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: АСВ, 2003. – 500 с.
9. Горшков В.С. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с.

METALLURGICAL WASTE FOR PRODUCTION OF COLORED CEMENT. COMPOSITE OPTIMIZATION OF THE DECORATIVE CEMENT ON THE BASIS OF BLEACHED SLAG

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., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. The article describes the composition and properties of technogenic metallurgical waste to obtain colored cement. A basis of binder is bleached clarified slag. Activators and pigments are man-made products. They are: gas cleaning dust of lime production – alkaline activator, replacing lime; waste of by-product coke production – sulfate activator instead of scarce gypsum rock; spent sand mixture (foundry product) – activator of cement grinding; hardware production waste – red pigment. Optimal composition of slag cement is selected, the factors affecting its properties are studied. The process flow diagram of colored cement production of grade 250 with the activity of 27.4 MPa has been developed. To assess the quality of raw materials an universal indicator has been proposed – the ratio of basicity.

Keywords: metallurgical wastes; blast furnace slag, whitening, decorative building materials, coloured binders, composition optimization, rational composition.

REFERENCES

1. Panova V.F., Panov S.A., Karpacheva A.A. Metallurgical waste for the production of colored cement. Development of slag bleaching mode. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 10, pp. (In Russ.).
2. Panova V.F. *Tekhnogemye produkty kak syir'e dlya stroiindustrii* [Technogeneous products as a raw material for building industry]. Novokuznetsk: izd. SibGIU, 2009. 289 p. (In Russ.).
3. Panov S.A., Panova V.F. *Dekorativnye stroitel'nye materialy iz otbelennogo i aktivirovannogo shlaka* [Decorative building materials of bleached and activated slag]. Novokuznetsk: izd. SibGIU, 2010. 216 p. (In Russ.).
4. Volzhenskii A.V. *Mineral'nye vyzhushchie veshchestva* [Mineral binding agents]. Moscow: Stroizdat, 1986. 464 p. (In Russ.).
5. Bazhenov Yu.M. Modern technology of concrete. In: *Stroitel'noe materialovedenie – teoriya i praktika. Sb. trudov. Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Construction material science – theory and practice. Collected papers. All-Russian academic and research conference]. Moscow: Izd-vo SIP RIA, 2006, pp. 13–16. (In Russ.).
6. Kuz'mina V.P. The use of pigments and colored cements in the manufacture of decorative dry building mixtures. *Stroitel'nye materialy*. 2000, no. 5, pp. 15. (In Russ.).
7. Zavadskii V.F., Kosach A.F., Deryabin P.P. *Stenovye materialy i izdeliya* [Walling materials and items]. Omsk: SibADI, 2005. 254 p. (In Russ.).
8. Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya betona* [Concrete technology]. Moscow: ASV, 2003. 500 p. (In Russ.).
9. Gorshkov V.S. *Kompleksnaya pererabotka i ispol'zovanie metallurgicheskikh shlakov v stroitel'stve* [Composite processing and the use of metallurgical slags in building]. Moscow: Stroizdat, 1985. 272 p. (In Russ.).

Received June 17, 2014