

Э. Э. Хабибулин¹, к. т. н. Б. Б. Хайдаров¹ (✉), Д. С. Суворов¹, Т. Б. Хайдаров²,
А. А. Козаев¹, Д. В. Лысов³, к. т. н. Д. В. Кузнецов¹

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «РЭУ имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

³ ООО «Функциональные наноматериалы», Москва, Россия

УДК 691.5:[669.054.82:669.168

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Методом механохимической активации были изготовлены образцы цементного камня на основе шлаков феррохромового производства с добавками золы-уноса и портландцемента. Исследованы химический, фазовый и гранулометрический составы, удельная поверхность, морфология и прочностные характеристики опытных образцов.

Ключевые слова: феррохромовый шлак, цемент, бесклинкерные вяжущие материалы, зола-унос (ЗУ), портландцемент.

ВВЕДЕНИЕ

Использование металлургических шлаков особенно актуально в условиях увеличения темпов строительства. Это обусловлено экономической и экологической стороной вопроса, так как, по оценкам разных специалистов, около 90 % производимого мирового шлака скапливается в отвалах либо закапывается в землю, что ухудшает состав почвы [1].

Примером промышленных производств, отходы которых используют для изготовления строительных материалов, является производство феррохрома [2]. Отходами, в частности, являются самораспадающийся шлак, силикомарганец и кремнезем. Физико-химические свойства этих материалов стабильны во времени, что благоприятно для использования их в качестве минеральных высокодисперсных вяжущих порошков.

Наиболее перспективными ресурсами для получения строительных материалов являются отходы предприятий чугунолитейного и сталеплавленного производства, производства цветных металлов, а также шлаки энергетической и химической промышленности. Металлургическое производство связано с образованием значительного количества техногенных отходов

(шлаков, шламов, окислы, пыли газоочистки и др.), причем совершенствование металлургических технологий не всегда сопровождается сокращением объема этих отходов. Удельный выход шлака при производстве черного металла изменяется в широких пределах: в доменном производстве от 250 до 1000 кг/т чугуна, в сталеплавленном от 70 до 300 кг/т стали; в ферросплавном производстве он в несколько раз превышает выход выплавляемого металла. Так, при получении 1 т феррохрома образуется 2,5–3 т шлака при мировом годовом производстве феррохрома около 10 млн т.

Шлаковые терриконы занимают значительную часть многих предприятий. Так, на Актюбинском ферросплавном заводе площадь, занимаемая шлаками, составляет 47,5 га; на ней располагается 15 млн т отходов. Весь производственный комплекс, включая шлакоотвал, расположен на территории площадью 367,5 га. Учитывая налогообложение неэффективно используемых земель, предприятие расходует существенную долю прибыли на хранение завалов шлаковых отходов [3].

Использование шлаков феррохромового производства на данный момент ограничено их использованием в качестве крупного или мелкого наполнителя в бетонных смесях, что при нарастающем темпе производства феррохрома не способствует скорому высвобождению земельных участков, занятых шлаковыми терриконами. Известно, что шлаки могут быть использованы как минеральное вяжущее вещество при производстве строительных материалов. Однако



Б. Б. Хайдаров
E-mail: bekzod1991@mail.ru

состав выплавляемого феррохромового шлака представлен в основном карбонатом кальция, кварцем, силикатами магния и кальция, а также другими гидравлически инертными фазами, наличие которых не позволяет использовать этот вид шлака в качестве вяжущего. Тем не менее разработки рецептуры и технологического процесса с участием сушки, отжига и помола шлака для перевода инертных фаз в фазы, которые обладают вяжущими свойствами, возможны [4–10].

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали рафинированный шлак (РФШ) феррохромового производства, золу-унос (ЗУ) Рефтинской ГРЭС и портландцемент (ПЦ) марки М500 (табл. 1). ЗУ более чем на 60 % состоит из SiO_2 , в то время как ПЦ более чем на 60 % из CaO . При взаимодействии SiO_2 и CaO возможно образование силикатов кальция, которые способны вызвать заметное упрочнение искусственного камня на 28-е сут после затвердевания. Элементный состав исходного РФШ, мас. %: О 43,3, Са 31,2, Si 8,6, Mg 4,7, Cr 3,4, Al 1,5, Fe 0,6, С 5,8.

Для механической активации использовали лабораторную шаровую мельницу МШЛ-1 (рис. 1), предназначенную для помола материалов твердостью не более 7 единиц по шкале Мооса. Объем металлического размольного барабана 6 л. Мельница оснащена помольными барабанами вместимостью (в металлургии принята не «емкость агрегата», а «вместимость», а емкость — это лабораторный сосуд, например) от 0,5 до 16 л и пультом управления с частотным регулятором. Мельницу МШЛ-1 можно использовать для моделирования процессов мокрого или сухого помола в промышленных шаровых мельницах.

Мельница представляет собой жесткий металлический каркас с установленными двумя валами. Для устранения проскальзывания рабочего барабана валы обмотаны резиной и могут свободно вращаться. Один из валов соединен через передаточный ремень с электромотором и вращает барабан. Заполнение материалом осуществляется непосредственно в зафиксированный в вертикальном положении барабан, после чего он закрывается крышкой через прокладку. Для наибольшей эффективности помола барабан заполнен на 30 % объема мелющими телами и на 30 % материалом. Мелющие тела представляют собой корундовые шары диаметром 0,5–2,5 см. Для определения оптимальной длительности помола проведена серия экспериментов по варьированию временных интервалов при помоле одинаковой массы шлака. Образцы получали при длительности помола 6, 5, 4 и 3 ч. Гистограммы распределения частиц по размерам показаны на рис. 2. Гранулометрический

Таблица 1. Химический состав портландцемента и золы-уноса

Оксид	Содержание оксида, %	
	в ПЦ	в ЗУ
CaO	63,5	1,2
SiO ₂	21,4	64,5
Fe ₂ O ₃	4,2	2,8
Al ₂ O ₃	3,4	26,9
SO ₃	2,9	–
K ₂ O	1,2	–
MgO	0,6	0,7
Na ₂ O	0,1	–
TiO ₂	–	0,9

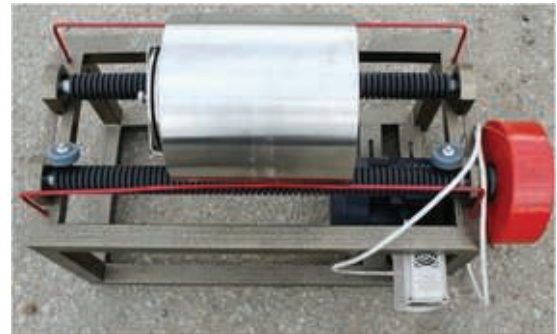


Рис. 1. Шаровая мельница МШЛ-1

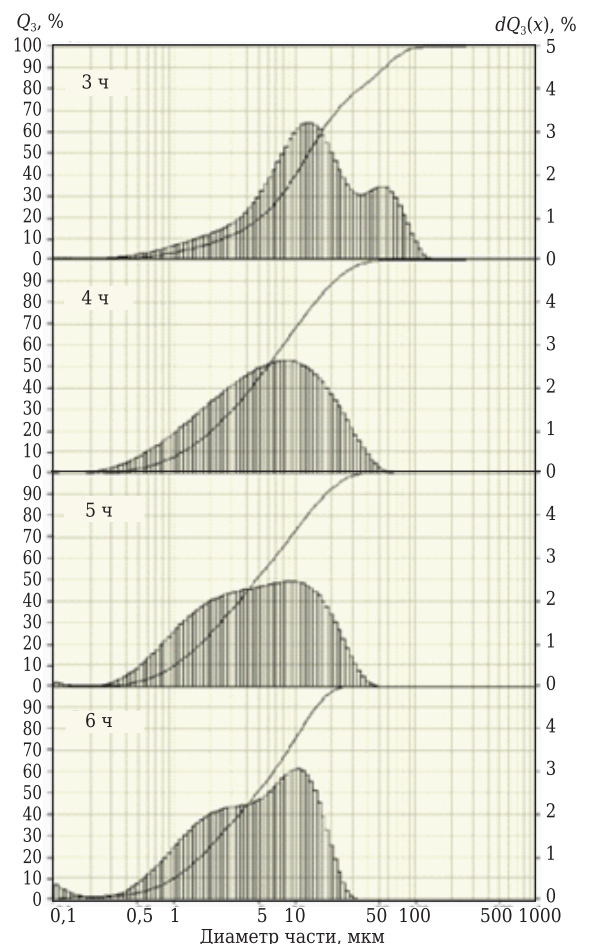


Рис. 2. Интегральные кривые и гистограммы распределения частиц РФШ, полученных при разной длительности помола (3, 4, 5 и 6 ч), по размерам

состав образцов приведен в табл. 2. Оптимальная длительность помола 4 ч.

Образцы, изготовленные из шлака без дополнительной термообработки, имеют низкий предел прочности при сжатии. Относительно высокие его значения (20–23 МПа) достигнуты путем введения в шлак щелочных растворов и ЗУ, а также большого количества ПЦ. Такие рецептуры не являются приемлемыми, так как будут иметь высокую конечную стоимость, а в случае применения щелочных растворов низкую технологичность.

Возможной причиной низкой гидравлической активности рассматриваемых шлаков является исходный фазовый состав, который включает более 40 % карбонатов кальция и магния, которые выступают в роли инертных компонентов при гидратации. Проведен отжиг шлака при 1000 °С в течение 6 ч для разложения карбонатов, присутствующих в его составе. Дифрактограммы исходного шлака, а также отожженных шлаков до и после помола показаны на рис. 3.

Образцы искусственного камня были изготовлены из минерального гидравлического вяжущего, полученного при совместной обработке ЗУ и ПЦ в мельнице МШЛ-1. Образцы содержали ПЦ в количестве 10, 20, 30, 40, 50 и 100 мас. %; отдельно были изготовлены образцы с содержанием ЗУ 10, 20 и 30 мас. %. Кроме того, были изготовлены образцы с содержанием ПЦ 30 и ЗУ 15 и 20 мас. %. Для изготовления минерального вяжущего необходимое

количество ПЦ, ЗУ и РФШ мололи в течение 8 ч в шаровой мельнице, после чего полученный порошок затворяли водой при постоянном перемешивании в лабораторном смесителе. Водоцементное соотношение для всех смесей было равным 0,4.

После затворения водой вяжущее укладывали в металлические формы в виде куба с ребром 2 см, предварительно смазанные машинным маслом. При укладывании смеси форма удерживалась на вибростоле в течение 2 мин для оптимального заполнения пор и удаления газовых пузырьков. Далее лабораторные образцы помещали вместе с формами с цементным тестом в климатическую камеру (температура камеры 22–24 °С, влажность не менее 90 %). Формы с образцами выдерживали в течение 1 сут, затем извлекали из климатической камеры и проводили распалубку. После распалубки одну половину образцов направляли на тепловлажностную обработку (ТВО), заключающуюся в 6-ч выдержке образцов при 100 °С и относительной влажности не менее 90 %, а другую половину образцов выдерживали в течение 28 сут в климатической камере.

С применением термогравиметрического анализа на установке SDT Q600 определяли влажность материала, кинетику протекания реакции при нагреве, а также идентифицировали химические соединения (при затруднении определения иными способами). Образцы нагревали до 1000 °С со скоростью 20 °С/мин.

Таблица 2. Гранулометрический состав опытных образцов

Длительность помола, ч	Размер частиц, мкм, не более						Удельная поверхность, см ² /см ³	Средний размер, мкм
	10	20	40	60	80	100		
3	2,5	5,2	10,1	16,6	34,6	96,5	13069	21
4	1,1	2,0	4,3	7,9	14,6	40,5	21231	9
5	1,0	1,6	3,4	6,7	12,6	32,0	24940	7
6	0,9	1,6	3,4	6,6	11,3	23,5	29850	6

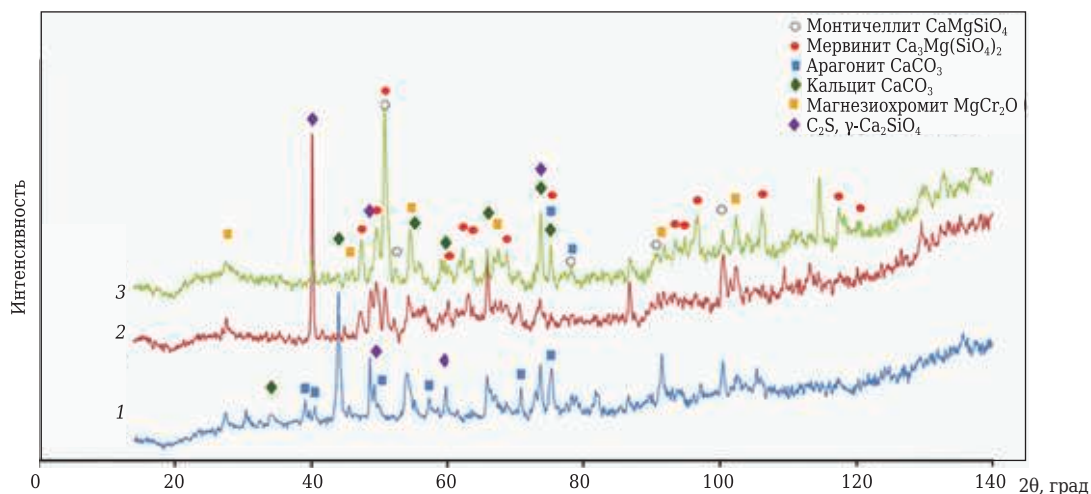


Рис. 3. Дифрактограммы исходного шлака (1) и шлаков после отжига (2) и помола с отжигом (3)

Гранулометрический состав частиц исследовали на лазерном анализаторе Fritsch Analysette 22 NanoТес. Предварительно объем порошковой пробы в количестве 1 см³ диспергировали в 150 мл дистиллированной воды с применением ультразвуковой обработки для достижения оптимальной гомогенности.

Количественный и качественный анализы фазового состава предварительно диспергированных порошковых проб образцов вяжущих материалов на основе РФШ проводили на дифрактометре «Дифрей 401».

Для анализа морфологии и структуры порошков использовали растровый электронный микроскоп Vega 3SB (Tescan), оснащенный приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа (Oxford Instruments). Перед началом исследований на предметный столик наклеивали углеродный токопроводящий скотч, на который наносили тонким слоем порошковую пробу образца.

С помощью испытательного гидравлического малогабаритного пресса ПГМ-100МГ4 анализировали предел прочности при сжатии образцов-кубов с ребром 20 мм. Скорость нагружения 0,6 МПа/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении комплексного исследования был проанализирован также фазовый состав используемых РФШ и ЗУ (рис. 4). Установлено, что в ЗУ присутствуют кварц, муллит и магнетит (см. рис. 4, б). При исследованиях была использована также рентгенофлуоресцентная спектроскопия, совмещенная с дифрактометрией.

В составе РФШ более 50 мас. % представляет собой смесь карбоната кальция двух разных модификаций (табл. 3). Это свидетельствует о том, что, предположительно, в результате взаимодействия имеющегося в исходном шлаке СаО

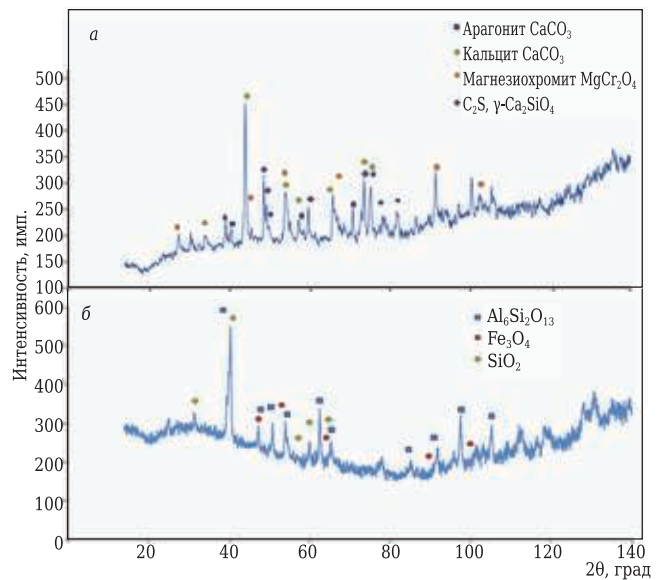


Рис. 4. Дифрактограммы исходного РФШ (а) и ЗУ (б)

Таблица 3. Количественный фазовый состав РФШ

Фаза	Содержание фазы, %	Фаза	Содержание фазы, %
Арагонит (CaCO ₃)	27,5	Шпинель (MgAl ₂ O ₄)	4,5
Кальцит (CaCO ₃)	26,9	Периклаз	3,2
Форстерит (Mg ₂ SiO ₄)	10,3	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	1,5
Кварц	8,7	Монтчеллит (CaMgSiO ₄)	1,4
γ-Ca ₂ SiO ₄	8,0	α-Cr	0,4
Магнезиохромит (MgCr ₂ O ₄)	7,6		

с влагой и углекислым газом из воздуха образуются фазы состава СаСО₃. Поскольку эти фазы не обладают вяжущими свойствами, был предложен метод разложения СаСО₃ путем отжига. Для определения оптимальной температуры отжига РФШ был проведен термогравиметрический анализ (рис. 5).

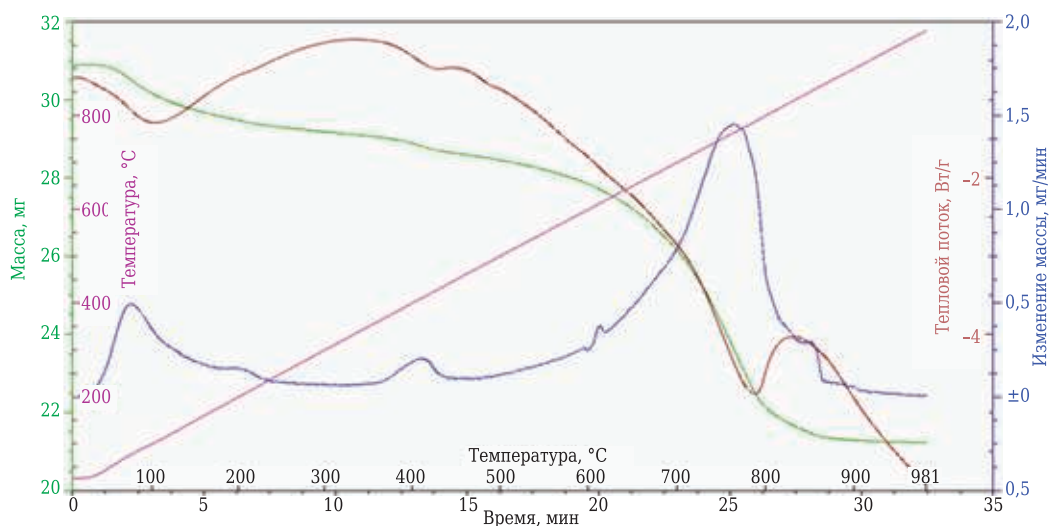


Рис. 5. Термогравиметрические кривые РФШ

Потери массы образца РФШ в интервале от комнатной температуры до 100 °С соответствуют удалению адсорбированной влаги. Влажность образца составляет 3,2 %. При 400 °С также отмечаются некоторые потери массы, соответствующие разложению остаточного гидроксида кальция. Существенные потери от 600 до 850 °С связаны с разложением значительного количества CaCO_3 и образованием CaO . Оптимальным температурным интервалом отжига шлака является интервал 900–1000 °С.

При помоле с последующим отжигом шлака в образцах образуется большое количество гидравлически инертного мервинита (см. рис. 3). В этой связи было принято решение сначала отжигать смеси, а затем производить помол. Дальнейшие результаты представлены для образцов, в состав которых входит шлак, прошедший предварительный отжиг.

При увеличении длительности помола до 5 ч наблюдается переизмельчение материала, сопровождающееся агрегированием и образованием комков, которые обладают высокой прочностью и непригодны для дальнейшей работы без дополнительной обработки. Образование

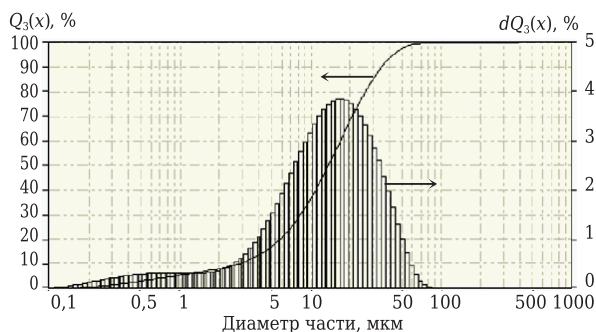


Рис. 6. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц ПЦ по размерам

таких агрегатов обусловлено существенным увеличением их удельной поверхности и появлением субмикронных частиц.

Средний размер частиц применяемого ПЦ составляет 17 мкм (рис. 6). Шлак представляет собой агрегаты частиц разных размеров (рис. 7). Форма частиц оскольчатая, размер частиц от нескольких долей до 50 мкм.

ПЦ состоит из оскольчатых частиц размерами от нескольких долей до 50 мкм, ЗУ — преимущественно из шаровидных частиц размерами от нескольких долей до десятков микрон (рис. 8).

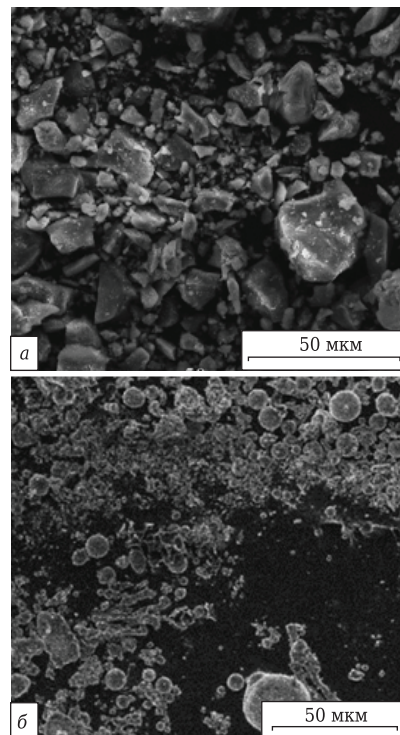


Рис. 8. Микрофотографии ПЦ (а) и ЗУ (б)

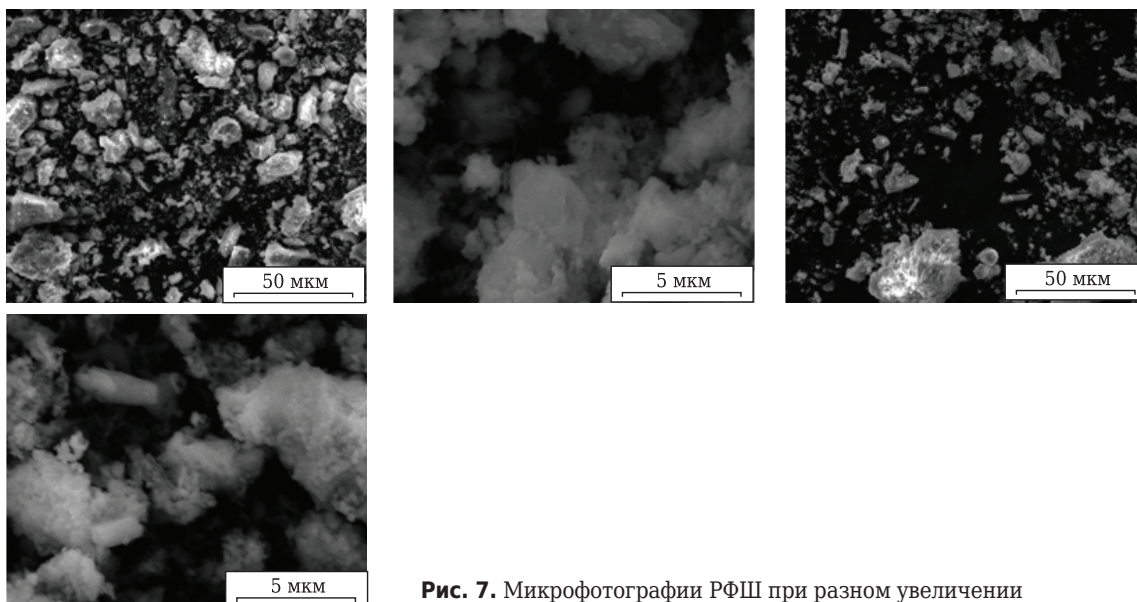


Рис. 7. Микрофотографии РФШ при разном увеличении

Образец состава 70 % РФШ и 30 % ПЦ показал максимальную прочность среди смесей, не прошедших отжиг (табл. 4). Увеличение количества ПЦ в смеси до 50 % практически не влияет на прочностные характеристики искусственных камней, поэтому в дальнейшем отжигали только смеси состава 70 % РФШ + 30 % ПЦ. Добавка 30 % ЗУ к РФШ значительно увеличивает прочность образцов из отожженной и неотожженной смеси после их выдержки в течение 28 сут по сравнению с образцами из РФШ без добавки. Последующее увеличение содержания ЗУ более 30 % приводит к избытку SiO_2 в составах, который без необходимого количества СаО не проявляет гидравлических свойств. Добавка ЗУ в смеси не повышает прочность образцов из-за избытка SiO_2 в конечных смесях.

Кажущуюся плотность опытных образцов определяли методом гидростатического взвешивания; результаты для образцов до отжига показаны в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Предложены рецептура и способ получения минерального вяжущего материала на основе феррохромового шлака, обеспечивающего марочность, сопоставимую с портландцементными марки М400.
- Исследованы элементный и фазовый составы шлаков и установлено, что количество карбоната кальция в пробах превышает 50 %.
- Результаты исследования фазового состава образцов после отжига демонстрируют процесс образования силикатов кальция, способных проявлять гидравлическую активность. Показано, что для получения этих фаз необходимо проведение отжига при 1000 °С с последующим помолем.

Добавка 30 % портландцемента к отожженному феррохромовому шлаку увеличивает предел прочности при сжатии образцов из шлака после 28-сут твердения до 54,9 МПа; при этом предел прочности при сжатии образцов из отожженного шлака без добавки активаторов составляет 20,6 МПа.

Проведение ТВО позволяет получить значение прочности при сжатии образцов, составляющее 60 % показателя прочности образцов после 28-сут твердения.

Библиографический список

- Степанова, Л. П. Влияние нетрадиционных удобрительных форм на биогенность и биологическую активность почвы / Л. П. Степанова, И. М. Тихойкина, В. С. Шамараева [и др.] // Вестник аграрной науки. — 2012. — Т. 37, № 4. — С. 7–14.
- Денисов, С. М. Производство феррохрома как источник повышенной опасности / С. М. Денисов //

Таблица 4. Предел прочности при сжатии опытных образцов, МПа

Состав образца	После ТВО		После 28-сут твердения	
	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
РФШ без добавки	10,6	17,1	8,4	20,6
РФШ с добавкой ПЦ:				
10 %	10,1	—	12,5	—
20 %	15,1	—	24,3	—
30 %	21,7	28,6	36,8	54,9
50 %	18,8	—	35,6	—
ПЦ без добавки	44,8	48,4	59,2	80,0
РФШ с добавкой ЗУ:				
10 %	7,8	—	6,9	—
20 %	20,7	20,1	22,7	25,8
30 %	20,1	17,3	31,3	24,0
РФШ с добавкой:				
30 % ПЦ +	22,3	25,2	14,2	23,1
+ 15 % ЗУ				
30 % ПЦ +	22,2	24,7	15,8	28,0
+ 20 % ЗУ				

Таблица 5. Кажущаяся плотность образцов из смесей РФШ, ПЦ и ЗУ до отжига, г/см³

Состав образца	После ТВО	После 28-сут твердения
РФШ без добавки	1,8	2,0
РФШ с добавкой ПЦ:		
10 %	1,9	1,9
20 %	1,8	2,0
30 %	2,1	2,3
50 %	1,9	2,0
ПЦ без добавки	2,3	
РФШ с добавкой ЗУ:		2,2
10 %	1,8	—
20 %	2,1	2,1
30 %	1,7	1,8
РФШ с добавкой:		
30 % ПЦ +	2,2	2,1
+ 15 % ЗУ		
30 % ПЦ +	2,1	2,0
+ 20 % ЗУ		

Промышленные и строительные технологии. — 2016. — № 6.

3. Саспугаева, Г. Е. Характеристика отходов производства Актюбинского ферросплавного завода / Г. Е. Саспугаева, Ж. Е. Акшабакова, К. М. Сатова // Наука и мир. — 2015. — Т. 3, № 4. — С. 71–73.

4. Мысик, В. Ф. Металлургия ферросплавов: технологические расчеты : учебное пособие / В. Ф. Мысик, А. В. Жданов, В. А. Павлов. — М. : Изд-во Уральского университета, 2018. — С. 11–246.

5. Panda, C. R. Environmental and technical assessment of ferrochrome slag as concrete aggregate material / C. R. Panda, K. K. Mishra, K. C. Panda [et al.] // Construction and Building Materials. — 2013. — Vol. 49. — P. 262–271.

6. Yaragal, S. C. Durability studies on ferrochrome slag as coarse aggregate in sustainable alkali activated slag/fly ash based concretes / S. C. Yaragal, B. C. Kumar, C. Jitin // Sustainable Materials and Technologies. — 2020.

7. **Andrews-Phaedonos, F.** Test methods for the assessment of durability of concrete / *F. Andrews-Phaedonos* // Concrete in Australia. — 2008.

8. **Kumar, C.** Ferrochrome ash — its usage potential in alkali activated slag mortars / *C. Kumar, S. C. Yaragal, B. B. Das* // Journal of Cleaner Production. — 2020.

9. **Al-Jabri, K.** Influence of nanometakaolin on thermo-physical, mechanical and microstructural properties of high-volume ferrochrome slag mortar / *K. Al-Jabri, H. Shoukry* // Construction and Building Materials. — 2018. — Vol. 177. — P. 210–221.

10. **Acharya, P. K.** Use of ferrochrome ash (FCA) and lime dust in concrete preparation / *P. K. Acharya, S. K. Patro* // Journal of Cleaner Production. — 2016. — Vol. 131. — P. 237–246. ■

Получено 01.11.21

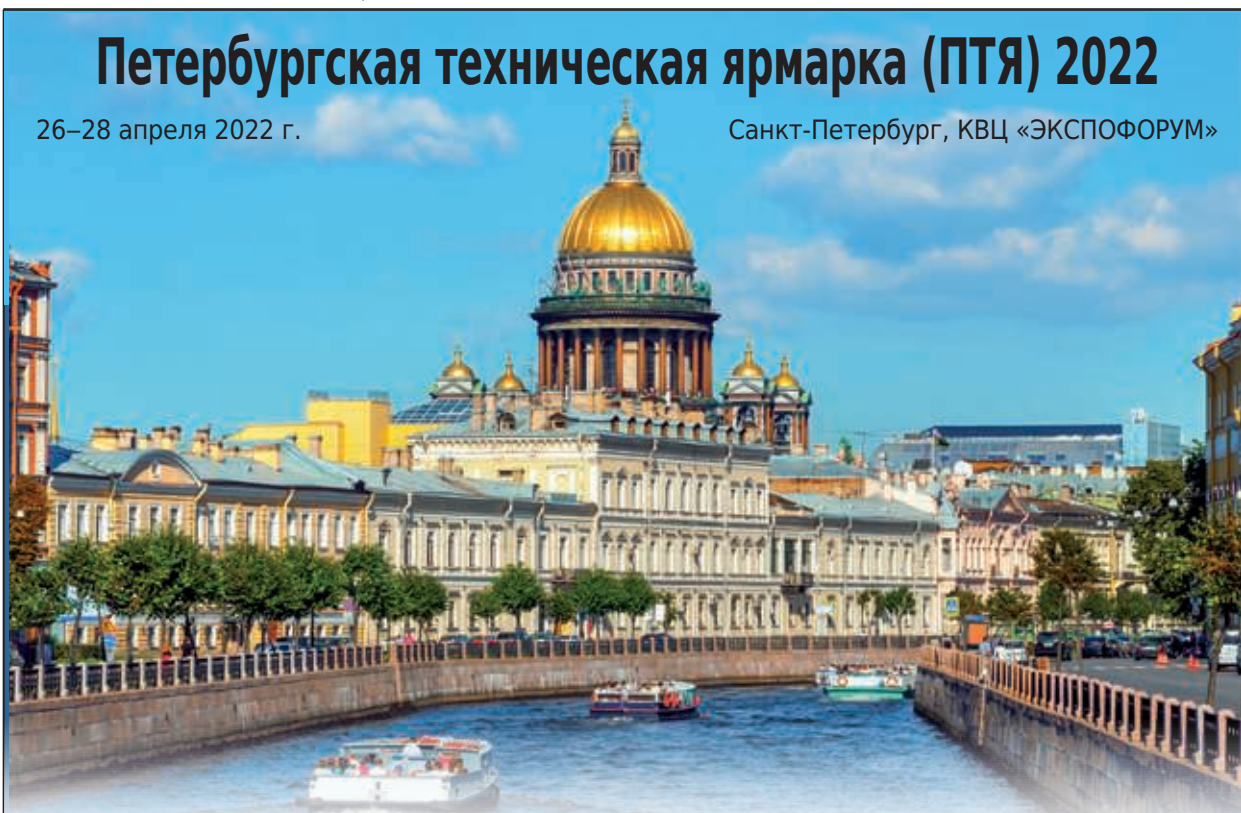
© Э. Э. Хабибулин, Б. Б. Хайдаров,
Д. С. Суворов, Т. Б. Хайдаров,
А. А. Козаев, Д. В. Лысов,
Д. В. Кузнецов, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Петербургская техническая ярмарка (ПТЯ) 2022

26–28 апреля 2022 г.

Санкт-Петербург, КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»



В 2022 году в рамках ПТЯ традиционно будет организована актуальная для современной промышленности деловая программа, которая включает Санкт-Петербургский промышленный конгресс, на котором специалисты обсудят новые проекты, технологии, существующие проблемы и перспективы развития отрасли, а также международный конкурс «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года», призванный стимулировать деятельность предприятий в области инновационных технологий.

Разделы выставки:

- Металлургия, литейное дело
- Крепеж, метизы, инструмент
- Обработка металлов, машиностроение
- Пластмассы, полимеры, композиты, РТИ
- Охрана труда и средства индивидуальной защиты

ptfair.ru