

Д. т. н. О. Ю. Шешуков<sup>1,2</sup>, к. т. н. И. В. Некрасов<sup>1</sup> (✉), к. т. н. М. А. Михеенков<sup>1</sup>,  
к. т. н. Д. К. Егiazарьян<sup>1</sup>, Д. А. Лобанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 669.187.28; 66.046.582.3

## СТАБИЛИЗАЦИЯ РАФИНИРОВОЧНЫХ ШЛАКОВ ПУТЕМ КОРРЕКТИРОВКИ ИХ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПРИДАНИЯ ИМ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Рафинировочные шлаки, используемые в агрегатах внепечной обработки металла, из-за значительного содержания в них нестабильной фазы — двухкальциевого силиката склонны к распаду вследствие его полиморфных превращений, сопровождающихся увеличением объема кристаллической решетки. Попадая в щели футеровки печного агрегата, шлак может вызвать ее разрушение. Представлены результаты изучения механизма стабилизации рафинировочных шлаков за счет введения в них глиноземистого флюса при одновременном придании шлакам свойств минеральных вяжущих веществ.

**Ключевые слова:** футеровка, шлак, белит, стабилизация, минеральное вяжущее.

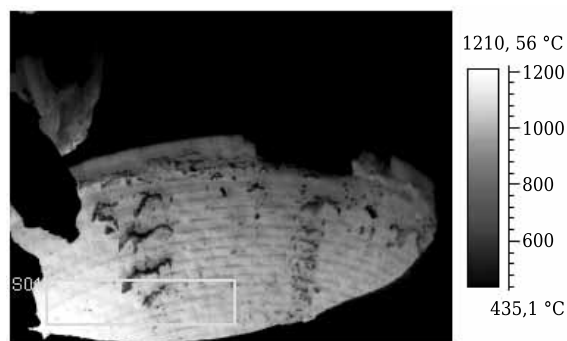
### ВВЕДЕНИЕ

**В** связи с расширением применения в черной металлургии способов внепечной обработки стали, обеспечивающей высокую степень десульфурации металла, в сталеплавильной отрасли возникла проблема нестабильности шлаков, используемых для десульфурации стали в агрегатах внепечной обработки.

По данным [1], для наилучшей организации процесса десульфурации стали в агрегатах внепечной обработки широко используются шлаки, содержащие от 50 до 70 % CaO, от 20 до 35 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10 % SiO<sub>2</sub>. Наибольший коэффициент распределения серы (S)/[S] более 600 достигается в области существования трехкальциевого силиката C<sub>3</sub>S (3CaO·SiO<sub>2</sub>) и извести CaO в жидкой фазе. Поскольку C<sub>3</sub>S и CaO являются тугоплавкими материалами, вызывающими вследствие высокой гетерогенности шлака увеличение его вязкости, в шлак дополнительно вводят флюорит CaF<sub>2</sub> или снижают основность шлака для увеличения содержания в его составе двухкальциевого силиката — белита C<sub>2</sub>S (2CaO·SiO<sub>2</sub>). Введение в шлак флюорита CaF<sub>2</sub> и формирование в нем значительного количества белита позволяет существенно снизить вязкость шлака для внепечной обработки стали. Одновременно за счет введения флюорита

в шлак повышается его реакционная способность, и он разъедает футеровку агрегатов внепечной обработки стали, а двухкальциевый силикат, входящий в состав шлака, проникая в щели футеровки, при охлаждении расширяется и вызывает ее разрушение. Полиморфное превращение двухкальциевого силиката 2CaO·SiO<sub>2</sub>, сопровождающееся увеличением объема его кристаллической решетки на 12 %, происходит при охлаждении шлака до температуры ниже 830 °С. На рис. 1 изображена футеровка ковша у печи в ожидании слива стали, полученная съемкой тепловизором. Видно, что приблизительно на уровне шлакового пояса ковша температура ниже 800 °С, т. е. затвердевший на этом уровне шлак будет ускорять износ огнеупоров.

Предотвратить процесс разрушения футеровки ковша за счет действия флюорита и двухкальциевого силиката можно путем замены флюорита на глиноземистую добавку, которая помимо



**Рис. 1.** Футеровка ковша перед сливом в него стали из печи. Съемка тепловизором



И. В. Некрасов  
E-mail: ivn84@bk.ru

разжижения шлака стабилизирует его и повышает поверхностное натяжение шлака на границе раздела шлак – футеровка, предотвращая ее разрушение за счет смачивания шлаком [2, 3].

Белит  $C_2S$  имеет несколько полиморфных модификаций. По данным [4], известно пять полиморфных форм белита (рис. 2). При нагревании наблюдается следующий порядок полиморфных превращений [4]:  $\gamma \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \alpha'_H \rightarrow \alpha$ , а при охлаждении  $\alpha \rightarrow \alpha'_H \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ . Модификация  $\alpha$ - $C_2S$ , устойчивая выше 1425 °С, при 1425 °С переходит в  $\alpha'_H$ - $C_2S$ . Модификация  $\alpha'_H$ - $C_2S$  при нагревании, начиная от  $\gamma$ -модификации, устойчива в интервале от 850 до 1425 °С. В процессе охлаждения модификация  $\alpha$ - $C_2S$  при 670 °С сначала преобразуется в модификацию  $\beta$ - $C_2S$ , которая при температуре ниже 525 °С медленно переходит в  $\gamma$ - $C_2S$ . Истинная плотность  $\alpha$ - $C_2S$  3,4 г/см<sup>3</sup>. Модификация белита  $\beta$ - $C_2S$  является метастабильной. При охлаждении  $\beta$ - $C_2S$  переходит в модификацию  $\gamma$ - $C_2S$ . Истинная плотность  $\beta$ - $C_2S$  3,28 г/см<sup>3</sup>. Модификация  $\gamma$ - $C_2S$  образуется только при охлаждении других модификаций и представляет собой наиболее стабильную фазу. Модификация  $\gamma$ - $C_2S$  устойчива при температурах ниже 780 °С. Истинная плотность  $\gamma$ - $C_2S$  2,97 г/см<sup>3</sup>.

Фазовые переходы расплав  $\leftrightarrow \alpha$ ,  $\alpha \leftrightarrow \alpha'$  и  $\alpha' \leftrightarrow \beta$  обратимы, превращения  $\beta \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \alpha'$  идут только в одном направлении. Из-за большой разницы в плотности переход  $\beta$ - $C_2S$  в  $\gamma$ - $C_2S$  сопровождается увеличением объема примерно на 12 %, что приводит к рассыпанию шлака.

В работе [5] отмечается, что примерно 80 % частиц распавшегося шлака имеют размер зерна менее 30 мкм. Частицы легко аэрируются, разносятся ветром на большие расстояния, загрязняют почвы, растворяются в грунтовых, осадочных и сточных водах.

В работах [6–10] отмечается, что в мировой практике известны четыре способа предотвращения распада шлаков внепечной обработки стали:

- термическая стабилизация высокотемпературных модификаций  $C_2S$  путем их резкого охлаждения (закалки). За счет закалки высокотемпературная модификация  $\beta$ - $C_2S$  приобретает способность сохранять свои качества в диапазоне температур от 25 до 700 °С;

- стабилизация шлака введением в него боратов, основанная на частичном замещении в структуре  $C_2S$  ионов  $SiO_4^{4-}$  ионами бора  $BO_3^{3-}$ , препятствующими трансформации  $\beta$ - $C_2S$  в  $\gamma$ - $C_2S$  при полиморфном превращении;

- неборатная стабилизация, основанная на изоморфном замещении ионов  $Ca^{2+}$  на  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и ионов  $SiO_4^{4-}$  на  $SiO_4^{2-}$  и  $PO_4^{3-}$ . Для стабилизации высокотемпературных модификаций  $\alpha$ - $C_2S$  и  $\alpha'$ - $C_2S$  используются оксиды  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$  и  $Cr_2O_3$ , для стабилизации  $\beta$ - $C_2S$  оксиды  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $BaO$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$  или их комбинации;

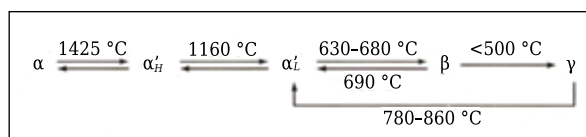


Рис. 2. Схема полиморфизма белита:  $H$  — высокотемпературная форма;  $L$  — низкотемпературная

- химическая стабилизация, основанная на управлении фазовым составом шлака путем введения в него химических соединений, включающих образование минерала  $C_2S$ .

Стабилизацию белита ионами  $SiO_4^{2-}$  и  $PO_4^{3-}$  широко используют в практике цементного производства, но ее мало применяют при производстве стали вследствие небольших допусков по содержанию в ней серы и фосфора.

Цель работы — изучение влияния изменения фазового состава рафинировочных шлаков на их стабилизацию и гидравлическую активность.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения изменения фазового состава шлака в зависимости от содержания в нем корректирующих добавок проводили оптимизацию с использованием симплекс-решетчатого планирования [11]. План проведения эксперимента  $A-B-C$  в области фазовой диаграммы  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  показан на рис. 3.

План проведения эксперимента находится в области фазовой диаграммы при содержании основных оксидов, мас. %:  $CaO$  от 40 до 80,  $SiO_2$  от 10 до 50,  $Al_2O_3$  от 10 до 50. План покрывает область фазовой диаграммы  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ , в которой располагаются составы металлургических шлаков, используемых для десульфурации стали.

В качестве варьируемых факторов при проведении эксперимента использовали модель-

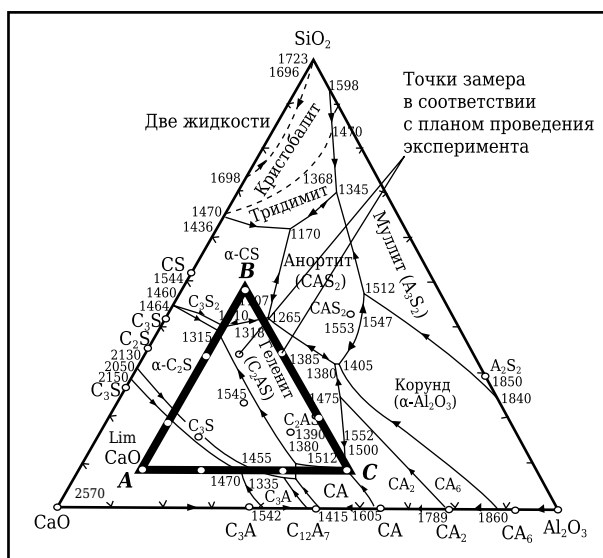


Рис. 3. План проведения эксперимента  $A-B-C$  в области фазовой диаграммы  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$

ный шлак, кварцевый песок, содержащий 98,9 %  $\text{SiO}_2$ , и отходы производства вторичного алюминия (ОПВА). Химический состав ОПВА, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20–75,  $\text{SiO}_2$  1–10,  $\text{Al}_{\text{мет}}$  5–20,  $\text{MgO}$  5–12,  $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{NaF} + \text{KF} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  5–20.

Поскольку помимо основных оксидов рафинировочные шлаки содержат примесные оксиды —  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [1], то модельный шлак, используемый при проведении эксперимента в качестве варьируемого фактора, по химическому составу не соответствовал точке А факторной диаграммы (точка А факторной диаграммы должна содержать 10 %  $\text{SiO}_2$ , 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 80 %  $\text{CaO}$ ), а был приближен к химическому составу реальных рафинировочных шлаков. Химический состав модельного рафинировочного шлака, мас. %:  $\text{CaO}$  70,10,  $\text{SiO}_2$  15,01,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,64,  $\text{FeO}$  0,54,  $\text{MnO}$  0,43,  $\text{MgO}$  10,05,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,23.

В качестве функций отклика при проведении эксперимента приняты динамическая вязкость, Па·с, шлака при 1500 °С и содержание фаз в каждой точке факторного плана.

В соответствии с планом проведения эксперимента модельный шлак смешивали с  $\text{SiO}_2$  и ОПВА и помещали в периклазографитовый тигель. Тигли со шлаком по одному помещали в печь сопротивления, основной нагревательный элемент которой — графитовая труба. Образец нагревали до полного расплавления шлака при 1600–1650 °С. Далее проводили ступенчатое охлаждение с замером вязкости, шаг охлаждения 30–50 °С, скорость охлаждения 5 град/мин, интервал выдержки каждой ступени 10 мин. Вязкость исследуемых шлаков измеряли вибрационным вискозиметром конструкции С. В. Штенгельмейера [12]. Температура шлаков регистрировалась вольфрам-рениевой термопарой, помещенной в чехол из оксида алюминия. Спай термопары располагался у самой поверхности шлакового расплава без касания шлака, около зонда вискозиметра. Вязкость шлаков и температура шлакового расплава регистрировались в автоматическом режиме с записью на компьютер. Измерения проводили в 14 точках в соответствии с планом проведения эксперимента. Точки проведения замеров в соответствии с планом проведения эксперимента показаны на рис. 3.

После проведения измерений тигли вынимали из печи и помещали в теплоизоляционный блок для медленного охлаждения. Результаты измерения вязкости описывались полиномом третьей степени. У охлажденных шлаков методами качественного рентгенофазового анализа (РФА) определяли тип фаз, содержащихся в шлаке, методами количественного РФА — количество данных фаз в шлаке. Результаты измерения вязкости при помощи полученных уравнений регрессии визуализировались в виде тернарных графиков.

По результатам определения количественного содержания фаз на тернарный график

изолиний равной вязкости наносили приближенные границы областей существования обнаруженных в шлаках фаз. При этом выявлено, что границы областей фаз не совпадают с границами областей фаз тройной диаграммы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  и, кроме того, в выделенных областях присутствуют фазы, содержащие магний, которых нет на фазовой диаграмме  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Появление фаз, содержащих магний, в шлаках обусловлено введением  $\text{MgO}$  вместе с модельным шлаком.

Для оценки совместного влияния ковшевого шлака и шлака дуговой сталеплавильной печи (ДСП) на формирование в смеси гидравлически активных фаз готовился модельный ковшевой шлак с добавкой ОПВА. Он отличается от рафинировочного модельного шлака большим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вторым компонентом шихты был шлак ДСП одного из сталеплавильных заводов, третьим компонентом — известняк. Химический состав компонентов шихты приведен в табл. 1.

Поскольку шлаки ДСП содержат значительное количество оксидов железа, которые не способны формировать гидравлически активные фазы, нагрев и плавление шлаков осуществляли в восстановительных условиях для перевода оксидов железа в чугун. Для создания восстановительной атмосферы и науглероживания железа в шихту сверх 100 мас. % вводили кокс в количестве 5,0 мас. %.

При проведении эксперимента в качестве факторов варьирования принято содержание в шихте модельного ковшевого шлака, шлака ДСП и известняка. Интервалы варьирования факторов для всех компонентов шихты одинаковые — нижний: кодированный 0,17 ед., натуральный 17 мас. %; верхний: кодированный 0,67 ед., натуральный 67 мас. %. План проведения эксперимента представлен на рис. 4.

В качестве функции отклика принято содержание в шлаковых продуктах плавки трехкальциевого силиката  $\text{C}_3\text{S}$  ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Компоненты

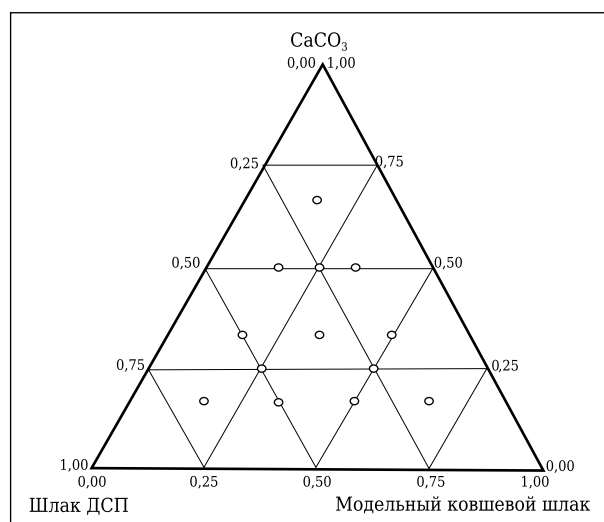


Рис. 4. Область проведения эксперимента

Таблица 1. Химический состав компонентов шихты, мас. %

Компонент	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Δm <sub>прк</sub>
Шлак ДСП	26,20	13,80	3,72	26,00	5,51	6,70	1,69	0,23
Модельный ковшевой шлак	53,80	8,00	21,60	1,10	1,42	9,80	0,23	0,03
Известняк CaCO <sub>3</sub>	54,60	0,20	0,04	0,32	0,00	0,00	0,00	44,00

шихты смешивали в количестве, соответствующем плану проведения эксперимента, плавил в восстановительной среде и медленно охлаждали. После охлаждения чугун отделяли от шлака и методами рентгеновского анализа определяли фазовый состав шлака.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены изолинии функции отклика для вязкости шлака, Па·с, при 1500 °С в области факторного пространства и нанесенные на область факторного пространства приблизительные границы областей существования основных фаз шлака.

По результатам испытаний можно отметить, что введение ОПВА в исследуемую систему позволяет снизить вязкость шлака. Минимальная вязкость (0,267 Па·с) наблюдается в области со значительным содержанием SiO<sub>2</sub>. Однако следует учитывать, что в этой области образуются магнийсиликатные фазы — диопсид CMS<sub>2</sub> (CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>) и окерманит C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub> (2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>), т. е. весь содержащийся в системе MgO расходуется на образование этих фаз и содержание свободного MgO в шлаке снижается, что отрицательно влияет на стойкость футеровки агрегатов внепечной обработки.

В соответствии с результатами эксперимента, приведенными по плану, представленному на рис. 3, при увеличении содержания в модельном шлаке ОПВА он становится стабильным. Оптимальная область стабильного шлака находится в интервале содержания ОПВА в шлаке от 10,0 до 20,0 мас. %. При содержании в шлаке ОПВА менее 10,0 мас. % шлак нестабилен, а при содержании ОПВА более 20,0 мас. % в шлаке образуется огнеупорная шпинель AM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO), которая повышает вязкость шлака.

Поскольку предварительная оценка стабилизирующего действия ОПВА проводилась методами планирования эксперимента в обширной области факторной диаграммы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с очень большим интервалом варьирования со-

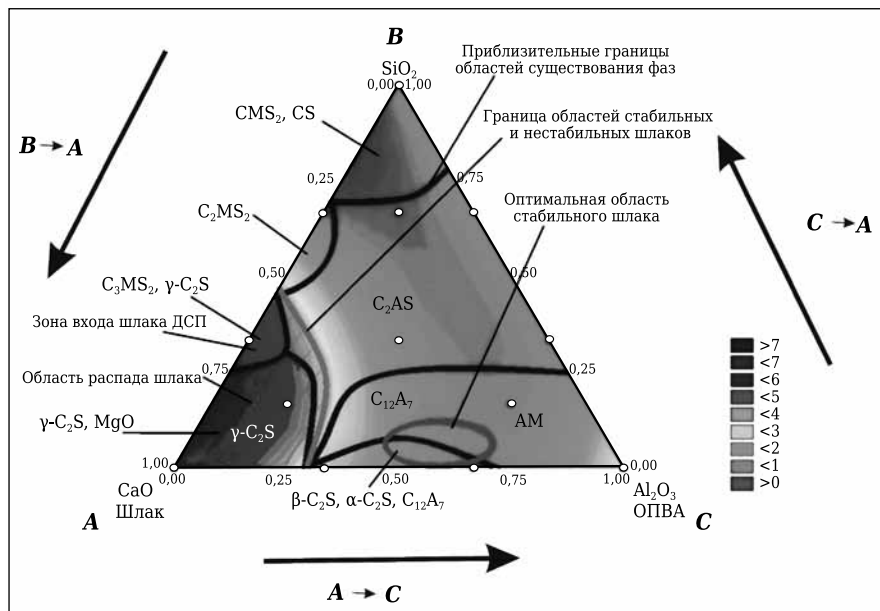


Рис. 5. Изолинии функции отклика для вязкости шлака, Па·с, при 1500 °С и области существования основных фаз шлака

держания ОПВА, составляющим 13,3 мас. %, границы оптимальной области содержания ОПВА, в которой обеспечивается стабилизация шлака, определены с большой погрешностью.

Для уточнения механизма и точных границ стабилизации шлака агрегатов внепечной обработки при введении в него ОПВА в модельный шлак вводили ОПВА при общем его содержании в шлаке от 10,0 до 30,0 % с шагом 2,0 %. Шлак, содержащий ОПВА, помещали в тигель и нагревали до 1350 °С, выдерживали при данной температуре в течение 2 ч и охлаждали вместе с печью.

Модельный шлак содержит значительное количество примесных оксидов, которые могут самостоятельно оказывать стабилизирующее действие на белит (MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.), поэтому для предотвращения их влияния на процесс стабилизации параллельно такой же эксперимент проводили с чистым белитом, синтезированным при 1400 °С из природных минералов CaCO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> при требуемом стехиометрическом соотношении с изотермической выдержкой 2 ч и охлаждением вместе с печью.

В синтезированный белит вводили расчетное количество ОПВА, смесь помещали в тигли. Тигли со смесью нагревали до 1350 °С с изотермической выдержкой 2 ч, после чего охлаждали вместе с печью. После извлечения тиглей из печи их фотографировали и методами рентгенофазового

анализа определяли фазовый состав смесей. Результаты определения количественного содержания фаз в пробах модельного шлака с добавкой ОПВА представлены на рис. 6.

По результатам испытаний можно сделать заключение, что с увеличением содержания ОПВА в шлаке в нем увеличивается количество майенита  $C_{12}A_7$  ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ), количество фаз белита уменьшается. На рис. 7 показано суммарное содержание фаз белита  $\beta-C_2S$  +  $\gamma-C_2S$  и майенита  $C_{12}A_7$  в зависимости от количества ОПВА в шлаке. Суммарное содержание фаз белита  $\beta-C_2S$  и  $\gamma-C_2S$  в модельном шлаке снижается с 70 в исходном шлаке до 40 мас. % в шлаке, содержащем 30 мас. % ОПВА. Содержание майенита  $C_{12}A_7$ , наоборот, при увеличении содержания в шлаке ОПВА возрастает с 2 в исходном шлаке до 45 мас. % в шлаке, содержащем 30 мас. % ОПВА. Данные результаты свидетельствуют, что при введении ОПВА в модельный шлак реализуется в основном химический способ стабилизации, т. е. стабилизация за счет преобразования белита  $C_2S$  в иные, более стабильные фазы, в случае модельного шлака в майенит.

Результаты определения количественного содержания фаз в пробах синтезированного белита  $\gamma-C_2S$  с добавкой ОПВА представлены на рис. 8. Видно, что при полной стабилизации  $\gamma-C_2S$  исчезает за счет преобразования части белита  $C_2S$  в геленит  $C_2AS$  ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) по схеме



и стабилизации оставшегося белита в  $\beta-C_2S$ . При этом общее количество белита снижается со 100 до 55 мас. %, оставшаяся часть белита полностью состоит из  $\beta-C_2S$ . Общее содержание геленита  $C_2AS$  повышается с 0 до 45 мас. %.

Для обеспечения полной стабилизации шлака при содержании в нем от 10 до 18 мас. % ОПВА в состав брикетов на основе ОПВА дополнительно вводили оксидные соединения из группы неборотных стабилизаторов белита. В данном интервале реализовывался комплексный метод стабилизации — химический от действия ОПВА и неборотный от действия ионов — стабилизаторов белита.

При введении в состав стабилизированного шлака агрегата ковш-печь (АКП) глиноземистой добавки в нем образуются стабильные фазы, придающие ему свойства шлакового щебня. В табл. 2 приведены свойства полученного шлакового щебня, испытанного в соответствии с требованиями ГОСТ 3344 «Щебень и песок шлаковые для дорожного строительства. Технические условия» в аккредитованной строительной лаборатории.

По результатам испытаний видно, что по основным показателям качества шлаковый щебень отвечает требованиям ГОСТ 3344, кроме содержания металлических включений и зерен

фракций 40 и 50 мм. Однако эти показатели регулируемые, т. е. если завод будет производить такой щебень, то он должен осуществлять дробление шлака и его сортировку с удалением магнитных включений. На большинстве металлургических заводов данные операции производятся в копровых цехах.

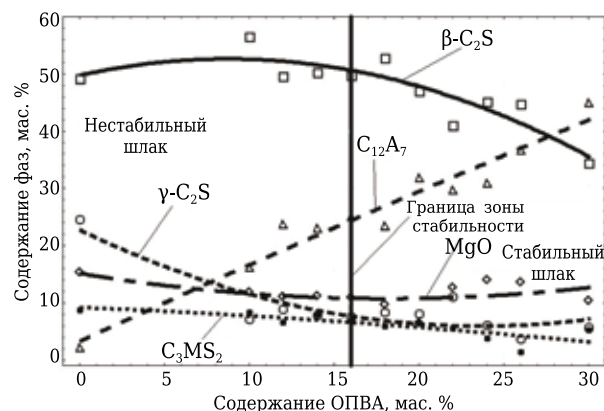


Рис. 6. Результаты определения количественного содержания фаз в пробах модельного шлака с добавкой ОПВА

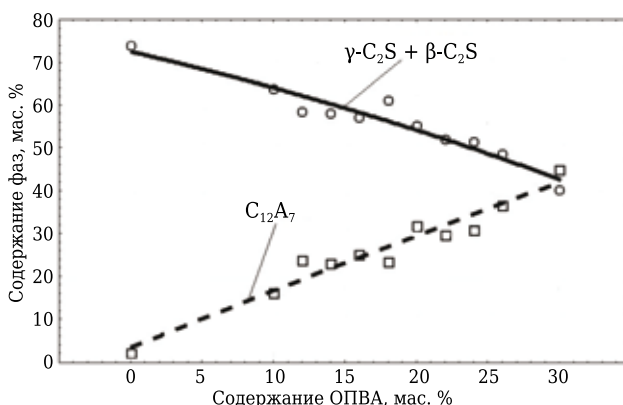


Рис. 7. Зависимость содержания фаз белита  $C_2S$  и майенита  $C_{12}A_7$  от содержания в шлаке ОПВА

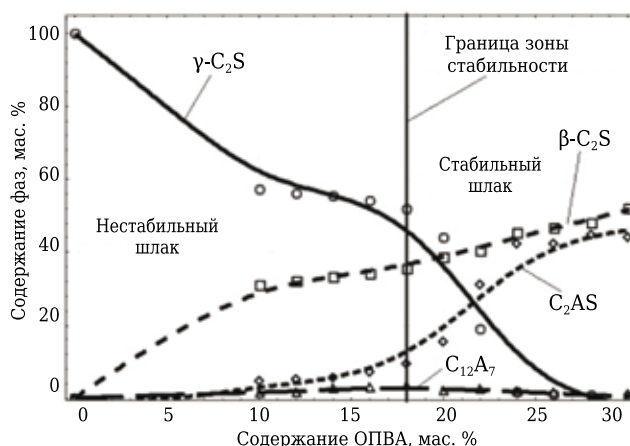
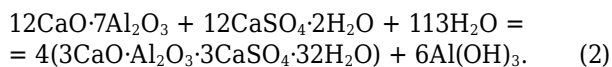


Рис. 8. Результаты определения количественного содержания фаз в пробах синтезированного белита  $\gamma-C_2S$  с добавкой ОПВА

Таблица 2. Свойства шлакового щебня на основе стабилизированного шлака

Показатели	Результаты испытаний	Требования ГОСТ 3344
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	851,0	Не нормируется
Содержание, мас. %:		
пылевидных и глинистых частиц	0,0	Не более 3,0
металлических примесей, поддающихся ручной сортировке	11,8	Не более 5,0
зерен слабых пород	6,8	Не более 20,0
Потеря массы при испытании на дробимость, мас. %	34,2	От 25,0 до 35,0, марка по дробимости 800
Полные остатки, мас. %, на ситах, мм:		
50	32,1	До 0,5
40	55,7	До 10
30	74,1	От 30 до 80
20	89,0	От 90 до 100
10	97,9	От 90 до 100
Потеря массы при испытании на устойчивость, мас. %	0,6	До 3, структура устойчивая С1
Активность шлака, МПа	7,6	Более 5,0, шлак высокоактивный ВА

Помимо устойчивости шлака, сформированные в нем фазы  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S и C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> придают ему также свойства минеральных вяжущих веществ, т. е. полученный шлак способен к самостоятельному твердению как в воде, так и на воздухе. В практике цементного производства стараются свести к минимуму содержание в цементе фазы C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, так как майенит сильно ускоряет сроки начала схватывания цементного теста до 5–15 мин при нормативных требованиях по началу схватывания не ранее 45 мин. Однако это не является недостатком для вяжущих на основе гипса. Майенит C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, смешанный с гипсом дигидратом, способен твердеть по реакции [13]:



С использованием этого принципа был разработан и запатентован способ получения композиционного водостойкого гипсового вяжущего [14].

Разработанное композиционное водостойкое гипсовое вяжущее хотя и имеет повышенную водостойкость, тем не менее относится к группе воздушных вяжущих. В строительной практике более ценятся гидравлические вяжущие, к которым относится портландцемент. Нами изучалась возможность получения на основе сталеплавильных шлаков, в том числе и рафинировочных, портландцементного клинкера. В соответствии с требованиями действующих стандартов основой портландцементного клинкера должен быть алит C<sub>3</sub>S (3CaO·SiO<sub>2</sub>).

Для оценки совместного влияния рафинировочного шлака и шлака ДСП на формирование в смеси гидравлически активной фазы C<sub>3</sub>S (3CaO·SiO<sub>2</sub>) проводили многофакторный эксперимент методом симплекс-решетчатого планирования, методика проведения которого описана выше. Распределение образовавшегося алита C<sub>3</sub>S (3CaO·SiO<sub>2</sub>) в области проведения эксперимента показано на рис. 9.

Результаты испытаний свидетельствуют, что максимальное количество C<sub>3</sub>S в шлаке об-

разуется при содержании в сырьевой смеси, мас. %: шлака ДСП 66, рафинировочного шлака 17, известняка 17. При составлении плана эксперимента предполагали, что максимальное количество алита будет сформировано в области факторного плана с высоким содержанием CaO, т. е. в области с максимальным содержанием рафинировочного шлака. Результаты эксперимента показали, что максимальное количество C<sub>3</sub>S формируется в области с максимальным содержанием шлака ДСП. Анализ изменения фазового состава шлака (см. рис. 5) позволяет объяснить полученные результаты. По данным рис. 5, в области факторного плана со значительным содержанием в шлаке SiO<sub>2</sub> образуется диопсид CMS<sub>2</sub> (CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>). С повышением основности в направлении B→A (SiO<sub>2</sub>→CaO) диопсид превращается сначала в окерманит C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub> (2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>), а потом в мервинит C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub> (3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>). На диаграмме показана зона, соответствующая составу шлака ДСП, содержащему 38 % ларнита  $\beta$ -C<sub>2</sub>S и 16 % мервинита C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>. При дальнейшем повышении основности мервинит распадается с образованием белита

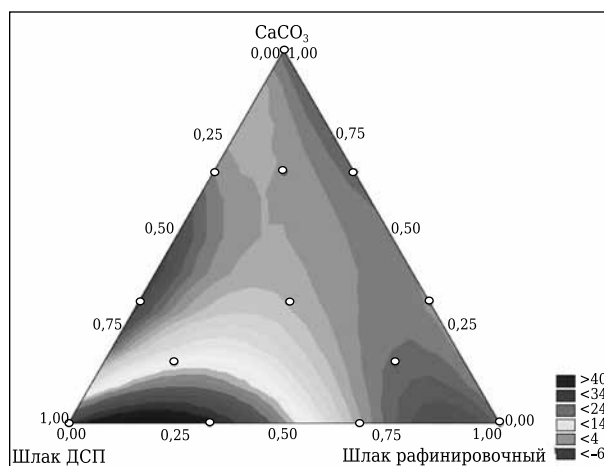


Рис. 9. Распределение образовавшегося в шлаковых продуктах плавки алита C<sub>3</sub>S (3CaO·SiO<sub>2</sub>) в области проведения эксперимента

$\gamma$ - $C_2S$  и периклаза  $MgO$ , в результате чего после восстановления оксидов железа шлак в основном будет состоять из белита. Известняк, растворяясь в жидкой фазе, насыщает белит  $C_2S$  до алита  $C_3S$ , поэтому при максимальном содержании шлака ДСП в сырьевой смеси в расплаве формируется максимальное количество алита  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ). Следовательно, в направлении повышения основности образуется цепочка последовательных фазовых переходов:

$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 + CaO \rightarrow 2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 + CaO \rightarrow 3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 + CaO \rightarrow 2(2CaO \cdot SiO_2) + MgO + 2CaO \rightarrow 2(3CaO \cdot SiO_2) + MgO$ , применительно к шлаку ДСП ветвь этой цепи начинается с мервинита.

Для определения возможности синтеза на основе шлака ДСП, ковшевого шлака и корректирующих добавок типового портландцементного клинкера проводили расчет сырьевой смеси на формирование в шлаке типового портландцементного клинкера с модульными характеристиками  $KN-0,92$ ,  $s-2,3$ ,  $p-1,7$ . При плавке в рудно-термической печи в металлической части плавки формируется чугун, а в шлаковой — портландцементный клинкер. На рис. 10 представлены данные качественного рентгенофазового анализа клинкера из шлака.

Количественное определение содержания фаз показало, что клинкер из шлака содержит, мас. %:  $C_3S$  51,3,  $C_2S$  30,1,  $C_3A$  10,7,  $MgO$  3,8. Суммарное содержание силикатных фаз более 80 %. Содержание  $MgO$  в клинкере не превышает требований нормативных документов (5,0 %). Клинкер из шлака не содержит железосодержащих фаз (браунмиллерита) и поэтому имеет белый цвет. Портландцемент на основе такого клинкера характеризовался нормальными сроками схватывания и пределом прочности при сжатии не ниже 40 МПа.

Средний выход чугуна и шлака зависит от содержания оксидов железа в шлаке ДСП. В условиях проведения эксперимента выход составил: 82 мас. % шлака (клинкера), 18 мас. %

чугуна. Для увеличения выхода годного чугуна в состав шихты вводили окалину, пыль от печей ДСП. Максимально достигнутый выход чугуна составил 52 мас. %. Химический состав полученного чугуна, мас. %:  $C$  3,13,  $Mn$  1,26,  $Si$  0,109,  $P$  0,036,  $S$  0,021.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рафинировочный ковшевой шлак за счет полиморфных превращений при охлаждении расширяется в объеме. Попадая в щели футеровки печного агрегата, такой шлак может вызвать ее разрушение. Для стабилизации шлака предложено использовать добавку на основе отходов производства вторичного алюминия, изучен механизм ее воздействия на модельный шлак и синтезированный в лабораторных условиях белит. Результаты испытаний свидетельствуют, что при стабилизации синтезированного белита ОПВА работают сразу два механизма стабилизации:

- стабилизация высокотемпературной модификации белита  $\beta$ - $C_2S$  ионами щелочных металлов, содержащихся в ОПВА;

- химическая стабилизация за счет преобразования белита  $\gamma$ - $C_2S$  в более стабильные фазы, в случае синтезированного белита — в геленит  $C_2AS$ .

В случае модельного шлака работает только химическая стабилизация за счет увеличения содержания в шлаке майенита  $C_{12}A_7$ . Для усиления стабилизирующего действия ОПВА в состав брикетов на их основе вводили дополнительные стабилизаторы, обеспечивающие стабилизацию шлака во всем диапазоне содержания ОПВА в шлаке (от 10 до 18 мас. %).

Стабилизация шлаков АКП с помощью глиноземистых добавок позволяет придать им свойства шлакового щебня и минеральных вяжущих веществ. На основе шлака АКП разработано водостойкое композиционное гипсосодержащее вяжущее. На основе шлаков ДСП, АКП и технологических добавок получен портландцементный клинкер, обладающий гидравлической активностью.

\*\*\*

Работа выполнена по государственному заданию № 0396-2015-0083.

## Библиографический список

1. Дюдкин, Д. А. Производство стали на агрегате печь-ковш : монография / Д. А. Дюдкин, С. Ю. Бать, С. Е. Гринберг [и др.]. — Донецк, Юго-Восток Лтд, 2003. — 300 с.
2. Янсен, Х. Износ огнеупоров посредством коррозии и окисления при производстве стали / Х. Янсен // Черные металлы. — 2006. — № 1. — С. 32–37.
3. Янсен, Х. Износ огнеупоров в результате действия термомеханических процессов и трения / Х. Янсен // Черные металлы. — 2006. — № 4. — С. 30–33.

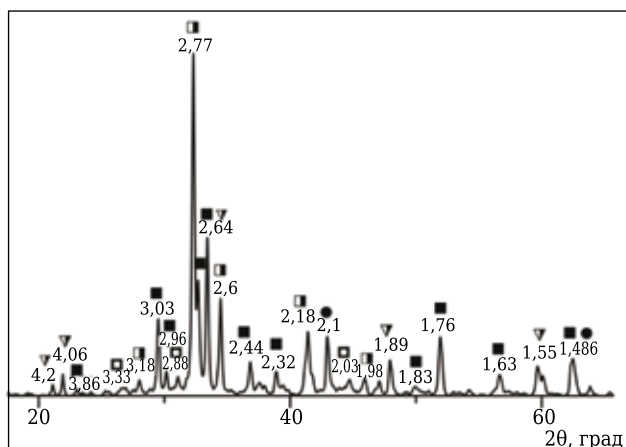


Рис. 10. Результаты качественного РФА клинкера из шлака: ▽ —  $C_3A$ ; □ —  $C_2S$ ; ■ —  $C_3S$ ; ▢ —  $C_2S$ ,  $C_3S$ ; ● —  $MgO$

4. **Тейлор, Х.** Химия цемента / Х. Тейлор ; пер с англ. — М. : Мир, 1996. — 560 с.
5. **Лейба, С. П.** Metallurgical slags and their application in construction / С. П. Лейба. — М. : Госстройиздат, 1962. — С. 134–146.
6. **Дёмин, Б. Л.** Технические решения по переработке самораспадающихся шлаков / Б. Л. Дёмин // Черная металлургия: Бюллетень научно-технической информации. — 2012. — № 12. — С. 63–70.
7. **Pontikes, Y.** Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags / Y. Pontikes, P. T. Jones, D. Geysen, B. Blanpain // Arch. Met. Mat. — 2010. — Vol. 55. Iss. 4. — P. 1169–1172.
8. **Смирнов, Л. А.** Технологические приемы переработки шлаков в жидком состоянии / Л. А. Смирнов // Черная металлургия : Бюл. науч.-техн. информ. — 2008. — № 7. — С. 30–35.
9. **Ghosh, S. N.** The chemistry of dicalcium silicate mineral : review / S. N. Ghosh, P. B. Rao, A. K. Paul, K. Raina // J. Mat. Sci. — 1979. — Vol. 14. Iss. 7. — P. 1554–1566.
10. **Sakamoto, N.** Effect of cooling process to crystallization of stainless steel slag (development of control process of stainless steel slag dusting-1) / N. Sakamoto // Curr. Adv. in Mat. Proc. — 1996. — Vol. 9. Iss. 4. — P. 803.
11. **Михеенков, М. А.** Решение задач строительного материаловедения с использованием вычислительных систем MathCAD и STATISTICA / М. А. Михеенков. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. — 85 с.
12. **Штенгельмейер, С. В.** Электромагнитный вибрационный вискозиметр / С. В. Штенгельмейер // Заводская лаборатория. — 1964. — № 2. — С. 238–240.
13. **Михеенков, М. А.** Композиционное водостойкое гипсовое вяжущее / М. А. Михеенков // Труды VI междунар. науч.- практ. конф. Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий. — Пермь, 2012. — С. 91–96.
14. **Пат. 2505504 РФ, МПК С 04 В 28/14, С 04 В 7/14.** Композиционное водостойкое гипсовое вяжущее / Михеенков М. А., Мамаев С. А., Степанов А. И., Зуев М. В. — № 2012129933/03 ; заявл. 13.07.12 ; опубл. 27.01.14, Бюл. № 3. ■

Получено 14.11.16

© О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, М. А. Михеенков,  
Д. К. Егиазарьян, Д. А. Лобанов, 2017 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам 18–19 октября 2017 г. г. Аахен, Германия

### Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством

[WWW.ic-refractories.eu](http://WWW.ic-refractories.eu)

