

**В.П. КРАВЧЕНКО**

(Украина, Мариуполь, ПАО "ММК им. Ильича")

**ВЫСОКОАКТИВНЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Доменные шлаки, являясь отходами металлургического производства, в недостаточном объеме используются в качестве сырья для дальнейшей переработки, что приводит к их накоплению с образованием огромных отвалов (более 2 млрд.т) и значительному изъятию из землепользования ценных угодий (более 160 тыс. га). Следовательно, в актуальности проблемы полной переработки отходов металлургического производства – шлаков, содержится и экологическая составляющая.

Существующие способы и технологии переработки не раскрывают полностью потенциальные возможности доменных шлаков, обусловленные их структурой и химсоставом, для более широкого использования их в качестве вяжущих материалов. Поэтому особое значение приобретает разработка новых способов переработки, позволяющих повысить гидравлическую активность доменных шлаков. В связи с этим были исследованы ряд факторов (тонкодисперсное измельчение, механоактивация, гранулометрическое "обогащение", и др.), влияющих на гидравлические (вяжущие) свойства доменных шлаков.

В результате исследований была решена *задача*, которая заключается в установлении закономерностей влияния тонкодисперсного измельчения на эффективность процессов повышения гидравлической активности доменных шлаков в зависимости от гранулометрических характеристик выходного (измельченного) материала. Эти закономерности послужили основанием для разработки новых способов получения вяжущих материалов из доменных шлаков.

Доменные шлаки в настоящее время по своим физико-химическим характеристикам представляют сложные оксидные соединения. Согласно их гидравлическому модулю ( $m_{ш} = 1,02-1,07$  против модуля цементов  $m_{ш} = 1,7-2,4$ ) [1] доменные шлаки можно классифицировать по степени активности как скрытно-гидравлические вещества, требующие для повышения своей активности присутствие активаторов, например ПЦ клинкера. Это свойство доменных шлаков используется при производстве шлакопортландцементов (ШПЦ) [1].

Например, на комбинате им. Ильича при производстве изделий бетонных стеновых мелкоштучных – шлакоблоков, производят помол доменного граншлака в шаровой мельнице СМ-1456 производительностью 1,2 т/ч ТГШ до тонкости 5-20% остатка на сите № 008 (ГОСТ 3476-74) (рис. 1).

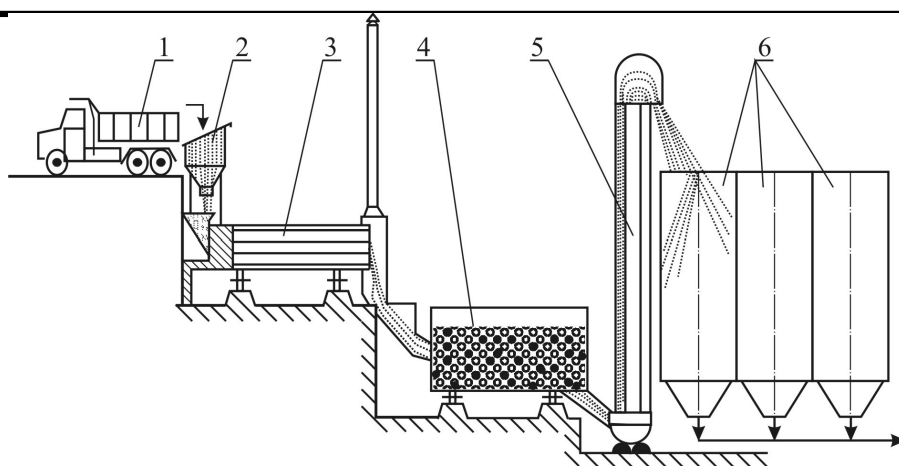


Рис. 1. Технологическая схема изготовления ТГШ из граншлака

На рис. 1 представлена технологическая схема помола ТГШ в цехе шлакопереработки (ЦШП) ПАО "ММК им. Ильича". После мокрой грануляции граншлак влажностью 20-25% подвозится автотранспортом 1 и перегружается в приемный бункер 2, из которого влажный граншлак передается в сушильный барабан 3. После процесса сушки в барабанной (шаровой) мельнице 4 производится помол ТГШ. Перегрузателем 5 производится загрузка ТГШ в силоса 6 для хранения и последующего использования. На участке по производству строительных материалов ЦШП ТГШ используется для изготовления шлакоблоков на прессе СМ-185, производительностью 500 шт/ч. Основными компонентами при этом являются: граншлак – 83%, цемент – 12%, ТГШ – 5%, [3].

В данном примере ТГШ используется в качестве добавки, способствующей сокращению расхода цемента на 10-15%. Тонкий помол не раскрывает полностью потенциально возможную высокую активность доменных шлаков.

Для решения задачи повышения активности был использован способ струйного тонкодисперсного измельчения доменных граншлаков до более высокой удельной поверхности  $S = 0,6-0,8 \text{ м}^2/\text{т}$  (ПСМ-шлаки).

Результаты испытаний активности ТГШ и ПСМ-шлаков представлены в табл. 1 [3].

Согласно результатам исследования продукты циклона несмотря на более низкую удельную поверхность ( $S_{\text{max}} = 0,87 \text{ м}^2/\text{г}$ ) показали более высокую активность –  $300 \text{ кг}/\text{см}^2$ , чем продукты фильтра ( $S = 1,8-2,1 \text{ м}^2/\text{г}$ ) –  $200 \text{ кг}/\text{см}^2$  (табл. 1). Это можно объяснить следующим образом. Ввиду аэро-(газо) динамических условий в струйной установке происходит изменение химсостава продуктов циклона и фильтра (рис. 2): обогащение продукта циклона (зона I, рис. 3) основными клинпреобразующими продуктами на 2% и снижение их в продуктах фильтра (зона II).

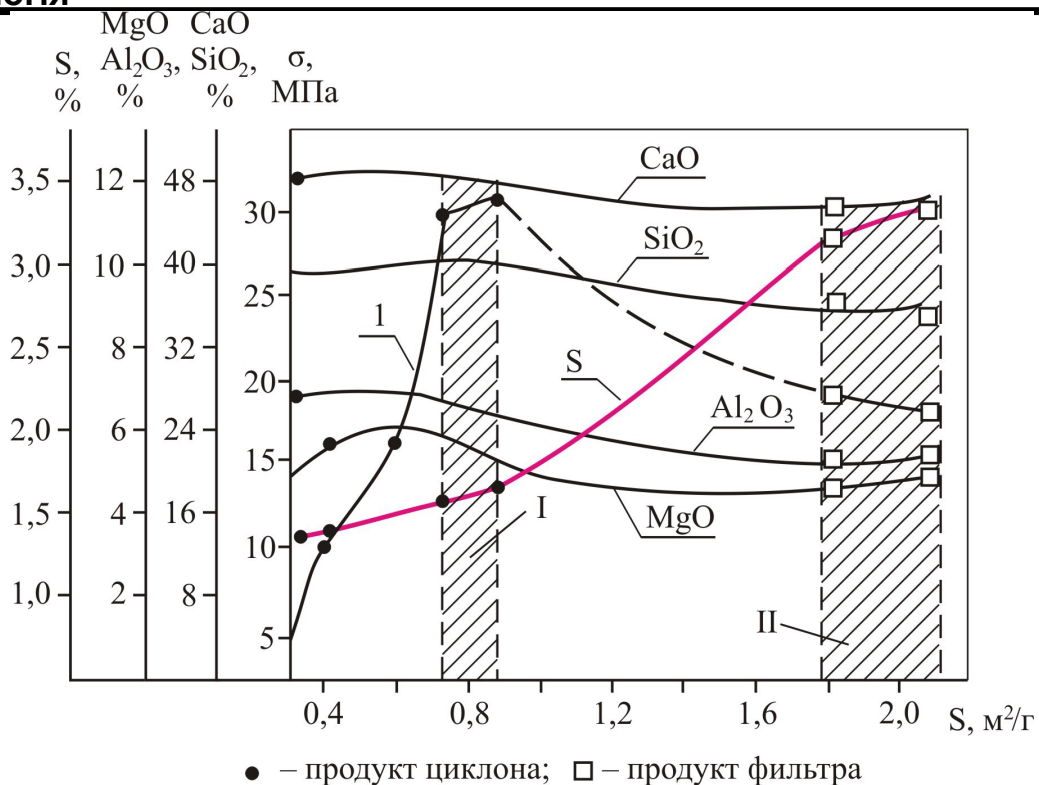


Рис. 2. Изменение химсостава и прочности образцов при струйном измельчении доменных шлаков

Содержание вредной составляющей серы в продуктах фильтра (зона II) в 2,4 раза выше. Этим и объясняется более высокая активность (прочность) продуктов циклона.

Было также исследовано влияние на активность шлаков добавок ПЦ. Результаты представлены на рис. 3.

*Струйный помол:*

1. ПСМ-шлак (свежий)  $d_{cp} = 8,6$  мкм,  $S = 0,72$  м<sup>2</sup>/г.

*ТГШ (шаровый помол):*

2. Свежий ("Ильича")  $d_{cp} = 38$  мкм,  $S = 0,3$  м<sup>2</sup>/г.

3. Отвальный шлак  $d_{cp} = 76$  %,  $S = 0,28$  м<sup>2</sup>/г.

4. Отвальный ("Криворожсталь")  $d_{cp} = 62$  %,  $S = 0,21$  м<sup>2</sup>/г.

5. Свежий ("Азовсталь")  $d_{cp} = 76$  %,  $S = 0,28$  м<sup>2</sup>/г.

6. Результаты опытов из источника (Дешко Ю.Н.)

Из рис. 3 видно, что добавки ПЦ (цемента) к измельченным граншлакам (ТГШ) повышают активность.

Более низкие показатели прочности ТГШ "Криворожстали" объясняются некоторым отличием их по содержанию основных минералообразующих оксидов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) относительно шлаков ПАО "ММК им. Ильича" и ОАО "МК Азовсталь" и более грубым помолом (62,0 против 76,0 % класса 0,08 мкм).

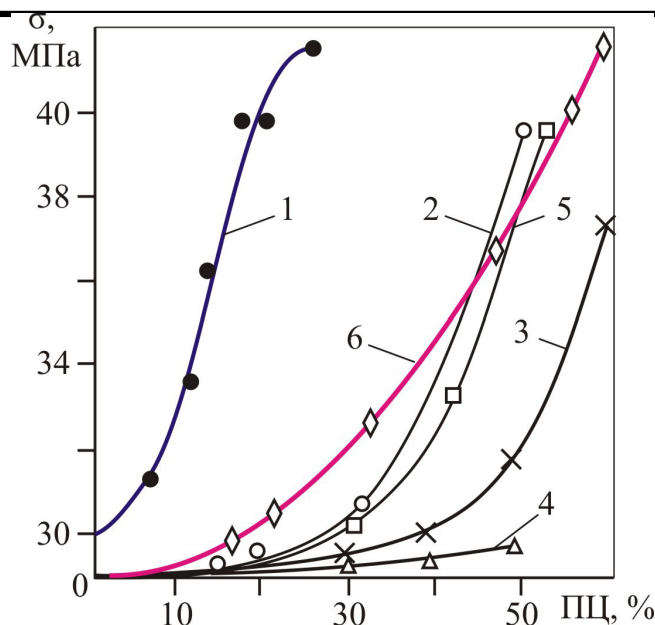


Рис. 3. Влияние массовой доли ПЦ в шихте на прочность измельченного шлака

Авторами [4] приведены прочностные показатели ШПЦ, полученные в результате смешивания в отношении 1 : 1 отдельно размолотого ПЦ клинкера и доменного граншлака до разных удельных поверхностей. Для повышения активности ШПЦ авторы [4] рекомендуют проводить более тонкий помол активного его компонента – клинкера. В табл. 1 приведены для сравнения результаты данного исследования и рекомендации авторов [4].

Таблица 1

Показатели прочности доменных граншлаков с добавками клинкера

№ п/п	Наименование материала	Тонкость помола		Прочность, кг/см <sup>2</sup>	
		шлак	клинкер		
		м <sup>2</sup> /Г			
1	ПСМ – 85 % клинкер – 15 %	0,72	0,3	430	
2	ПСМ – 80 % клинкер – 20 %	0,72	0,3	435	
3	ПСМ – 75 % клинкер – 25 %	0,72	0,3	465	
4	ТГШ – 50 % клинкер – 50 %	шаровое измельчение	0,2	0,4	362
5			0,2	0,6	465
6			0,3	0,6	484

Примечание: Результаты опытов 4-6 приведены из источника [4]

Из табл. 1 видно, что практически одинаковые показатели прочности смеси клинкер + шлак достигаются при тонкодисперсном измельчении граншлаков ( $S = 0,72 \text{ м}^2/\text{Г}$ ) при более высоком содержании шлака в смеси (75-85%), против 50% при увеличении тонины помола клинкера ( $S = 0,6 \text{ м}^2/\text{Г}$ ), как рекомендуют авторы [4]. Разработанный способ более рациональный, чем у авторов [4].

## Екологія

Кроме этого, предлагаемый авторами [4] вариант повышения активности ШПЦ, более энергоемкий, т.к. клинкер относительно граншлака является трудноразмалываемым компонентом и требует больших энергозатрат, чем шлак.

Проведенное исследование позволяет считать струйную технологию измельчения доменных шлаков перспективной для производства из него самостоятельного вяжущего материала для использования в строительных растворах и изделиях. Смеси ПСМ-шлаков с ПЦ-клинкером в соотношении (75-85 : 25-15) или (4-5) : 1 соответственно показали, по прочностным характеристикам марку 400, как и стандартный портландцемент (ПЦ), в котором содержание клинкера в 4-5 раз больше (95%).

Были также исследованы изменения прочности в результате механоактивации измельченных шлаков и цементов.

В результате механоактивации в струйном измельчителе при  $n = 3000 \text{ мин}^{-1}$  ротора классификатора доменные шлаки повысили активность до М400, а цементы до М600.

Следовательно, механоактивация также является одним из способов повышения активности шлаков и цементов, что у нас не используется.

Способ селективной механоактивации (рис. 4) разработан по результатам гранулометрических исследований доменных граншлаков – ТГШ и ПСМ-шлаков.

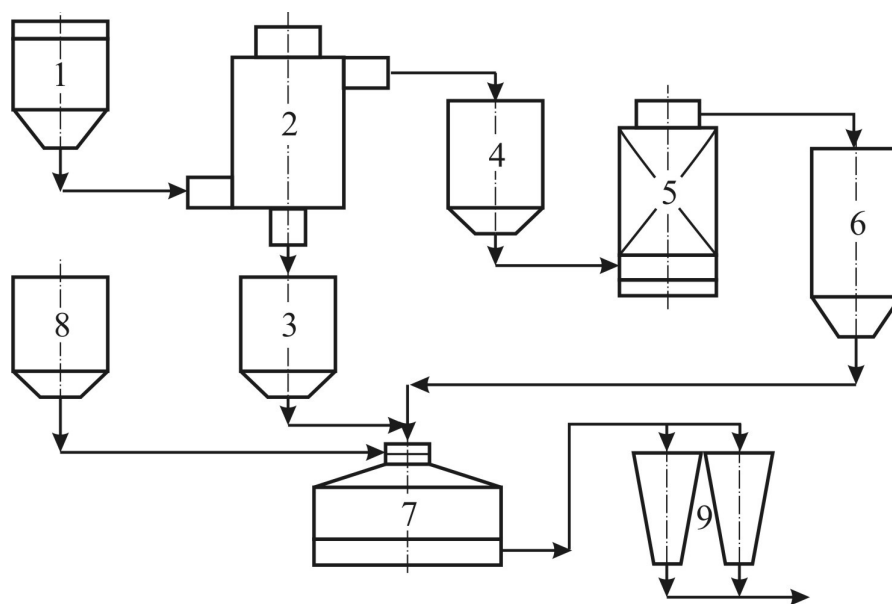


Рис. 4. Рациональный вариант селективной активации доменных шлаков методом струйного измельчения:

- 1 – бункер шлака; 2 – воздушный центробежный классификатор;
- 3, 4, 6, 8 – бункера; 5 – струйный измельчитель; 7 – смеситель;
- 9 – бункера готового вяжущего

Как установлено, наибольшую активность показали ПСМ-шлаки –  $300 \text{ кг/см}^2$  ( $S = 0,7-0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) ПСМ-шлаки имели при этом оптимальный зерновой ряд с активной реакционной способностью. Гранулометрические исследования

на лазерном приборе Multisizer 3 показали, что ПСМ-шлаки содержат 98-99% частицы размером  $d \leq 20$  мкм, которые и определяют максимальную активность.

В ТГШ частицы  $d \leq 20$  мкм составляют 45-47%. Исходя из этих результатов, предложен рациональный способ селективной активации доменных шлаков (рис. 4). Согласно схеме (рис. 4) селективная активация осуществляется следующим образом. Исходным материалом для активации служит ТГШ. Из бункера 1 ТГШ подается на воздушно-центробежный классификатор, где от общей массы ТГШ отделяется фракция 0-20 мкм (тонкая фракция) – продукт первичной классификации, который передается в бункер 3. Согласно гранулометрическому анализу, эта фракция составляет 45-47% от общей массы ТГШ, подлежащей активации. ТГШ, который не прошел первичную классификацию ( $d > 20$  мкм – грубая фракция), передается в бункер 4. Объем грубой фракции составляет при этом 53-55% от исходной массы. Эта грубая фракция передается на доизмельчение до  $d \leq 20$  мкм в струйную установку 5.

Измельченный ПСМ-шлак транспортируется в бункер 6. Продукт первичной классификации из бункера 3 и ПСМ-шлак из бункера 6 смешиваются в смесителе 7. Схема предусматривает на заключительном этапе введение активирующих добавок из бункера 8 в смеситель 7. В бункер 9 передается активированный доменный шлак М400, который можно использовать как вяжущее вместо цемента.

Присутствие в схеме двух классификаторов: первичной классификации и струйного измельчителя позволяет их регулированием получить выходной продукт с высокими показателями активности. Кроме того, по данной схеме снижается в два раза объем материала подвергающийся доизмельчению, т.е. процесс селективной активации шлаков высокопроизводительный и энергосберегающий.

На основании результатов проведенных исследований кроме способа селективной активации доменных шлаков были разработаны 3 способа получения вяжущих, представленных на схемах (рис. 5-7):

Способ А – бесклинкерное вяжущее;

Способ Б – с активирующими добавками;

Способ В – цемент (клинкер) из отходов металлургического производства.

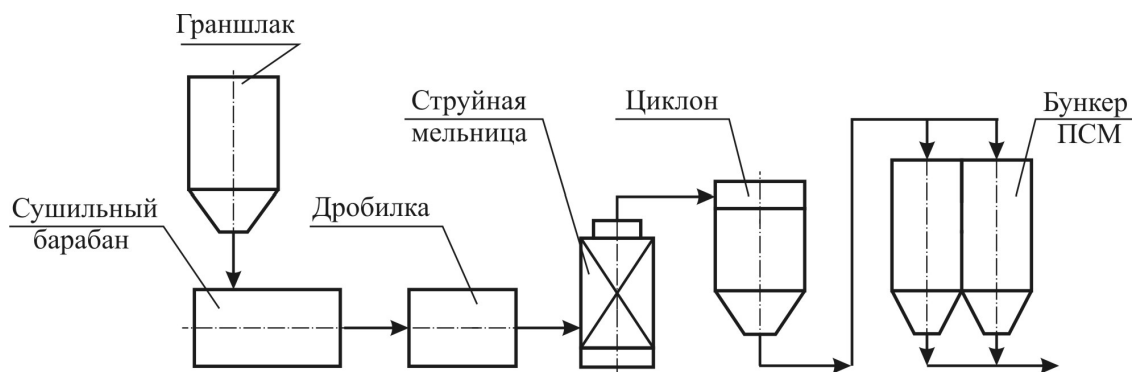


Рис. 5. Схема получения бесклинкерного вяжущего из доменных граншлаков (вариант А)

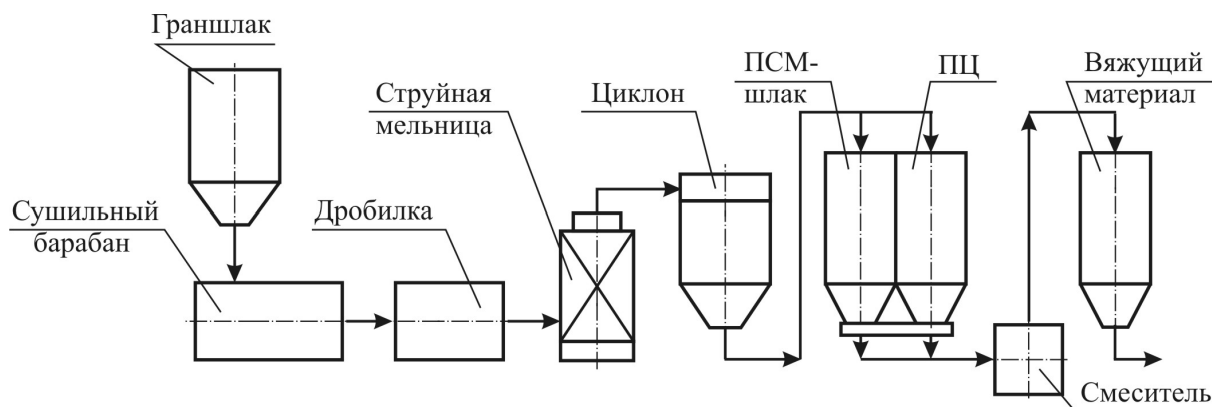


Рис. 6. Схема получения вяжущего из доменных граншлаков с активирующей добавкой (вариант Б)

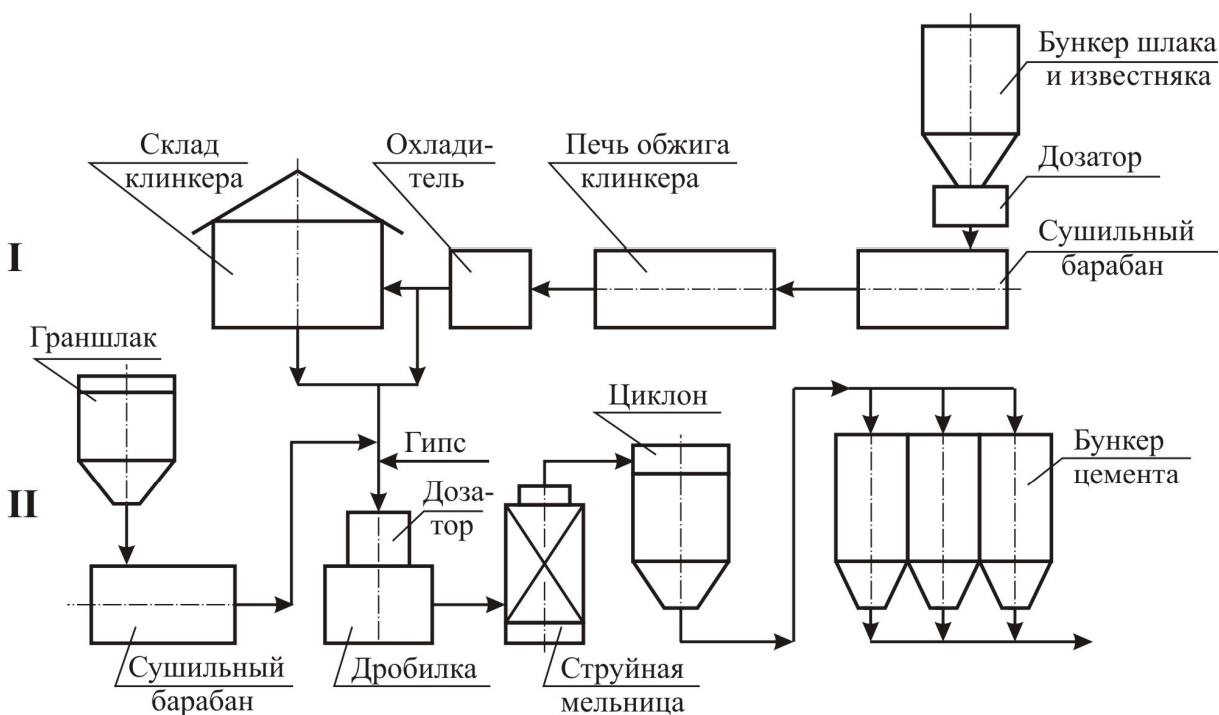


Рис. 7. Вариант В. Схема получения клинкера (цемента) из отходов металлургического производства: шлак отвальный + "хвосты" известняка:  
I – участок обжига клинкера; II – участок помола цемента

Все три способа, представленные технологическими схемами (вариантами) получения вяжущих из доменных шлаков (рис. 5-7) обладают высокорентабельным уровнем.

Результаты проведенных исследований и высокорентабельный уровень разработанных способов (вариантов), получения вяжущих подтверждает целесообразность производства вяжущих материалов из доменных шлаков по рекомендуемым технологическим схемам.

---

**Список литературы**

1. **Колокольников В.С.** Производство цемента. – М.: Высшая школа, 1970. – 287 с.
2. Производство изделий бетонных стеновых мелкоштучных: производственно-техническая инструкция / ПАО "ММК им. Ильича" ПТИ 227-662-01-2004. – Мариуполь, 2009. – 22 с.
3. **Струтинский В.А.** Гидравлическая активность доменных шлаков / В.П. Кравченко, // Сталь. – 2007. – № 1. – С. 94-95.
4. **Дешко Ю.М., Креймер М.Б., Крыхтин Г.С.** Измельчение материалов в цементной промышленности. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1966. – 271 с.

© Пилов П.И., Горобец Л.Ж., Кравченко В.П., 2011

*Надійшла до редколегії 10.09.2011 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. І.К. Младецьким*