

## О ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОТСЕВА ДРОБЛЕНИЯ ОТВАЛЬНОГО МАРТЕНОВСКОГО ШЛАКА

В. И. Братчун, д.т.н., профессор; В. Л. Беспалов, д.т.н., доцент; В. В. Жеванов, к.т.н., доцент; Е. А. Ромасюк, к.т.н., доцент; А. И. Сердюк, д.х.н., профессор

ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка



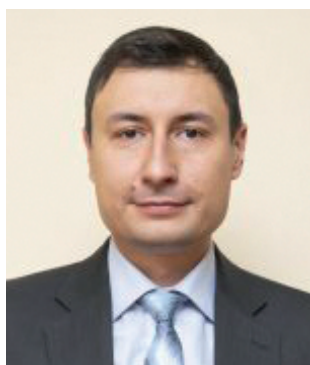
*Братчун  
Валерий Иванович*



*Беспалов  
Виталий Леонидович*



*Жеванов  
Вячеслав Владимирович*



*Ромасюк  
Евгений Александрович*



*Сердюк  
Александр Иванович*

*Аннотация.* Установлено, что отсев дробления отвальных мартеновских шлаков характеризуется замедленной скоростью гидратации. При этом формируется гелевая структура новообразований, о чем свидетельствует неизменность рентгеновских дифрактограмм твердеющего шлакового камня в возрасте одних суток и в возрасте двух лет; наличие на поверхностях шлаковых частиц гелеобразных новообразований, отличающихся как по химическим элементам, так и по их количественному соотношению; возникновение характерных для геля сетей трещин синерезиса, их залечивание и образование новых, часто пересекающихся существующие трещины. Показано, что эффективным способом активизации гидравлической активности отсева дробления отвального мартеновского шлака является введение в водшлаковую смесь щелочных добавок – негашеной молотой извести и пыли уноса цементных печей, которые интенсифицируют поверхностное растворение шлаковых частиц и синтез гелевых новообразований, преимущественно Al – Si – Ca состава, которые формируют конденсационную структуру шлакового камня.

*Ключевые слова:* отсев дробления отвального мартеновского шлака, гидравлические свойства отвального мартеновского шлака, способы интенсификации гидравлической активности отсева дробления отвального мартеновского шлака.

### АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Работа тяжелой промышленности неизбежно влечет за собой образование большого объема побочных продуктов промышленности, минеральных отходов, которые накапливаются в отвалах, занимая огромные территории плодородных земель и вызывая загрязнение окружающей среды, а также нарушая экологическое равновесие. В частности, в Российской Федерации ежегодно образуется 7 млрд. т промышленных отходов, при этом используется лишь 2 млрд. т или 28 %. Только на территории России в отвалах и хранилищах накоплено 100 млрд. т твердых промышленных отходов [1].

В общую долю таких отходов значительный вклад вносит черная металлургия. Так, на 1 млн. т выплавляемой стали приходится около 120 тыс. т шлаковых отходов. Металлургические шлаки представляют собой побочные продукты высокотемпературных процессов взаимодействия исходных

природных и технических сырьевых материалов как между собой, так и с газовой средой с последующим охлаждением образующегося расплава. Химико-минералогический и фракционный составы, а также реакционная способность твердых шлаков определяются особенностями процессов, происходящих при выплавке того или иного вида металла, и условиями их охлаждения. Все это, в свою очередь, оказывает существенное влияние на формирование конечной структуры твердых шлаков и их реакционную способность [2].

Известно, что химический состав сталеплавильных шлаков, в частности мартеновских, в основном представлен оксидами, образующимися при окислении железа и различных примесей стали – кремния, марганца, фосфора, хрома и других; оксидами кальция, железа, кремния и алюминия, поступающими в плавильную печь с известью или известняком, флюсами, железной рудой, агломератом и бокситом; оксидами магния и хрома, попадающими в шлак в результате разрушения огнеупорной футеровки печей сталеплавильного процесса, и кремнеземом из футеровки печей кислого процесса [3].

На многих предприятиях Донецкой Народной Республики и Российской Федерации ведется интенсивная разработка сталеплавильных шлаковых отвалов с фракционированием шлака и магнитным обогащением отдельных фракций. В результате выделяются несколько обогащенных железом продуктов, отличающихся крупностью и химическим составом, которые используются в сталеплавильном и доменном процессах или же при агломерации руд. В то же время оставшаяся после такого рода переработки шлаковая часть характеризуется значительным содержанием железа как в виде оксидов, так и металлического скрапа, что обуславливает необходимость поиска путей дальнейшего ее использования в различных технологиях.

Мартеновские шлаки первичные и конечные образуются в результате взаимодействия примесей жидкого чугуна и лома (Si, Mn, P, S) с флюсами (известняк, кварцит, плавиковый шпат и др.). В составе мартеновских шлаков содержится до 30 элементов. Сумма оксидов CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO в мартеновском шлаке до 98 %. Существенное влияние на свойства шлаков оказывают примеси MnO, S, FeO и микропримеси Ti, V, Cr, Ni, Si и др. По мнению В. С. Горшкова, даже содержание их в тысячных долях процентов существенно влияет на вязущие свойства шлака [3]. Мартеновские шлаки преимущественно CaO + MgO являются основными ( $M_0 = 1,0 - 3,5$ ). Характерно, что лишь 1 % мартеновских шлаков металлургических заводов Донецкой Народной Республики являются кислыми, они содержат до 42-55 % SiO<sub>2</sub>.

Минералогический состав мартеновских шлаков характеризуется содержанием следующих минералов, % мас.: C<sub>3</sub>S = 10-12, C<sub>2</sub>S = 15-17, C<sub>3</sub>A = 0,5-1,0, C<sub>4</sub>AF = 3-4, C<sub>2</sub>F = 5-7, MgO = 4-5, CaS = 0,5-1,0, C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub> = 5-6, C<sub>2</sub>(AM)S<sub>3</sub> = 5-7, C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub> = 10-12, CMS = 10-12, C<sub>2</sub>AS = 15-17, Fe<sub>3</sub>C<sub>4</sub> = 3-5, стекло переменного состава до 5. Невысокое содержание в составе мартеновского

шлака минералов портландцементного клинкера и их кристалличность свидетельствует о замедленном характере проявления гидравлической активности шлака.

Отмечается [3], что в отвальных мартеновских шлаках потери при прокаливании составляют 11-13 %, что свидетельствует о многолетнем пребывании шлака в отвалах и далеко зашедших процессах шлаковых распадов, а также о процессах увлажнения и карбонизации материала. При сливе в отвалы мартеновские шлаки медленно остывают, практически полностью кристаллизуются и, как правило, не содержат стекла. Отвальные мартеновские шлаки бывают плотными, пористыми и ноздреватыми с кристаллической и стекловидной структурой, засоренные примесью шамотного кирпича, с включением оксидов железа и металлических включений – корольков и скрапа до 15-20 %. При переработке отвального мартеновского шлака на щебень его сортируют, глыбы раскалывают, дробят, пропускают через электромагнитный сепаратор.

Отвальные мартеновские шлаки неравномерно взаимодействуют с влагой и газами атмосферы, что приводит к силикатному (переход C<sub>2</sub>S в α, β и γ – модификации, сопровождаемый увеличением объема материала на 10-12 %), известковому и магнезиальному распаду (замедленная гидратация CaO и MgO, находящихся в пережженном состоянии), марганцевому и железистому распаду, вызванному увеличением объема шлака при гидролизе и гидратации сульфатов марганца и железа на 24 % и 38 % соответственно [2].

Сталеплавильные шлаки, используемые в строительстве за рубежом (металлургические компании «Usinor Sacilor», «Cashmetal Dunkerque» (Франция); английский металлургический монополист – компания «British Steel Corporation»), рекомендуется выдерживать четыре года в естественных условиях или три месяца при периодическом увлажнении водой (для полного распада свободной CaO).

Для переработки на щебень и искусственный песок рекомендуется применять шлак кристаллической структуры. При этом при степени известкового распада 3-4 % шлак может использоваться для устройства оснований дорожных одежд, а при степени известкового распада менее 1-2 % – для производства цементобетонных, асфальтобетонных смесей, и в измельченном виде (частицы менее (60-70)·10<sup>-6</sup> м) в качестве минерального порошка и наполнителей для производства растворных и бетонных смесей.

Следовательно, мартеновский шлак может использоваться в виде:

- рядового щебня, размером частиц (5-120)·10<sup>-3</sup> м, при устройстве нижних и подстилающих слоев оснований дорожных одежд автомобильных дорог I-III технических категорий;

- фракционированного щебня фракций (5-10)·10<sup>-3</sup> м, (10-20)·10<sup>-3</sup> м, (20-40)·10<sup>-3</sup> м для устройства оснований, покрытий, слоев износа автомобильных дорог I-III технических категорий.

Ежегодно на щебень для строительства конструктивных слоев автомобильных дорог перераба-

тывается в США около 10 млн. т сталеплавильных шлаков, в Польше – 943 тыс. т, в Англии – 354 тыс. т, в Германии – 1,26 млн. т [2]. Щебень из сталеплавильных шлаков используется в качестве железнодорожного балласта, в основаниях дорог, а также для устройства обочин и тротуаров.

Существующий опыт эксплуатации дорожных покрытий, построенных из асфальтошлаковых смесей, свидетельствует о высокой сдвигоустойчивости покрытий и шероховатости дорожных одежд. Коэффициент сцепления колеса автомобиля с мокрой поверхностью покрытия при длине тормозного пути легкового автомобиля весом до 1,5 тонн равен 0,6.

Характерно, что асфальтошлакобетоны характеризуются значительной прочностью ( $R_{20} = 9-10$  МПа,  $R_{50} = 4,8-5,1$  МПа) и коэффициентом водостойкости при длительном водонасыщении ( $K_{вд} = 0,86-0,95$ ), низкой температурной чувствительностью механических свойств, а также стабильностью свойств в условиях эксплуатации. В ходе наблюдений установлено, что после пяти лет эксплуатации асфальтошлакобетонное покрытие имеет температурных трещин в два раза меньше, ширина раскрытия их также в 2-3 раза меньше, чем на участках такой же длины дорожного покрытия, построенного из традиционных асфальтобетонных смесей с использованием щебня и песка из природных горных пород.

Обследование дорожных одежд, построенных с применением мартеновских шлаков, показало, что модуль деформации их равен 45 МПа. При этом, во времени наблюдается снижение упругих прогибов дорожных одежд, что свидетельствует об увеличении несущей способности асфальтошлакобетонных дорожных одежд.

Процесс производства асфальтобетонных смесей энергоемок и сопровождается значительными выбросами вредных веществ [4, 5]. Все это обуславливает необходимость модифицировать нефтяные дорожные битумы и асфальтобетон.

Одним из перспективных способов снижения энергоемкости производства асфальтобетонных смесей, улучшения условий труда при производстве, укладке и уплотнении смесей является производство и применение влажных органоминеральных смесей [6, 7].

С целью повышения коррозионной стойкости и сдвигоустойчивости покрытий автомобильных дорог они структурированы минеральными вяжущими веществами [8, 9]. В работах, которые выполнены на кафедре «Автомобильные дороги и аэродромы» в качестве минеральных материалов использован отсев дробления мартеновского шлака, который характеризуется скрытогидравлической активностью и поэтому целесообразно активировать его гидравлическую активность, например, щелочными добавками. В связи с этим можно предположить следующие явления [10, 11]. Раствор гидроксида кальция создаст во влажном асфальтошлакобетоне щелочную среду с достаточно высоким рН. Частицы отвального мартеновского шлака будут диспергироваться в результате разрыва ковалентных связей  $Si-O-Si$  и  $Al-O-Si$ . Катионы  $Ca^{2+}$  разрушат оболочку из  $Al(OH)_3$  и

$Si(OH)_4$  на гидратированных зернах шлака. Будут образовываться низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. Это приведет к выкристаллизовыванию новообразований с формированием во времени кристаллизационной микроструктуры асфальтошлакобетона. Адсорбционно-сольватные слои нефтяного дорожного битума будут структурироваться продуктами гидратации шлака. На поверхности раздела фаз будут образовываться органоминеральные новообразования, например, типа гидрофенолятов кальция.

Для выполнения экспериментальных исследований принят отсев дробления отвального мартеновского шлака Макеевского карьероуправления с модулем основности 1,9, активностью 1,0 МПа.

Асфальтовые бетоны приняты мелкозернистые (тип В) и песчаный (тип Г).

Вода затворения соответствовала требованиям ГОСТ 23732-70. Активаторы вяжущих свойств шлака цементная пыль-уноса электрофильтров Амвросиевского цементного комбината, известь негашеная молотая (ГОСТ 9179-77). Поверхностно-активные вещества – сульфитно-дрожжевая бражка (ОСТ 81-79-74) и технический лигносульфонат.

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что вяжущие свойства отвального мартеновского шлака проявляются замедленно. Рентгенограммы исходной пробы (одни сутки твердения) и конечной (два года твердения) шлакового камня показывают, что принципиальных изменений в положениях рефлексов по  $d/n$  и интенсивности нет (рис. 1). Исключение составляют карбонаты – кальцит и марганцовистый кальций. Двухлетние образцы в основном отличаются повышенным уровнем рентгеновского фона, что свидетельствует о росте рентгеноаморфной фазы новообразований.

Рост карбонатности при гидратации шлака доказывается также увеличением интенсивности эндотермических эффектов с экстремумами при 810-850 °С (рис. 2). Постепенное смещение экстремума в область более высоких температур свидетельствует об уплотнении карбонатов, совершенствовании их кристаллической структуры. При 100 °С зарегистрирован эндоэффект, характеризующий удаление физически связанной воды при нагревании. Широкий экзотермический эффект при температурах 100-750 °С показывает переход шлака из гелевого в кристаллическое состояние: число экстремумов соответствует количеству уровней плотности и температур перехода геля. Отрицательные же прогибы между ними можно интерпретировать как эндотермические эффекты в результате дегидратации в различной степени связанной воды.

Экстремумы экзоэффектов геля также имеют тенденцию к смещению по шкале температур вправо до 40 °С, что свидетельствует о его уплотнении. Вероятно, именно уплотнение геля и обуславливает медленный рост прочности шлакового камня во времени.

Методами рентгеновской и лазерной микроспектроскопии установлена гетерогенность химического состава гелевых новообразований на микроуровне (рис. 3).



Таблица 1.

Вязущие свойства отсева дробления отвалного мартеновского шлака

Состав в массовых частях			Прочность шлакового камня, МПа, в процессе гидратации							
Шлак	Вода затворения	Активатор	Сутки					Годы		
			1	28	60	90	180	1	2	
Несепарированный, 100	15	—	0,2	1,0	1,64	1,82	5,73	13,68	14,21	
Несепарированный, 100	15	Известь, 2	0,5	2,9	4,18	5,70	5,49	15,19	14,60	
Несепарированный, 100	15	Цементная пыль, 2	0,4	2,7	3,64	5,17	5,0	14,29	13,72	
Фракция отсева дробления шлака более $5 \cdot 10^{-3}$ м, 100	15	—	0	0,56	1,94	2,94	6,35	12,11	13,08	
Молотый шлак, 100	15	Известь, 2	1,14	4,31	6,92	6,78	6,29	14,27	14,61	
Молотый шлак, 100	15	Цементная пыль, 2	0,81	2,19	4,18	,54	3,2	13,9	14,19	
Фракция отсева дробления шлака более $5 \cdot 10^{-3}$ м, 100	15	—	0,13	0,94	2,08	3,07	4,7	11,29	11,80	
Фракция отсева дробления шлака более $5 \cdot 10^{-3}$ м, 100	15	Известь, 2	0,33	1,64	3,87	5,18	6,18	10,83	11,27	
Фракция отсева дробления шлака более $5 \cdot 10^{-3}$ м, 100	15	Цементная пыль, 2	0,29	1,25	3,11	4,92	5,97	10,66	9,68	

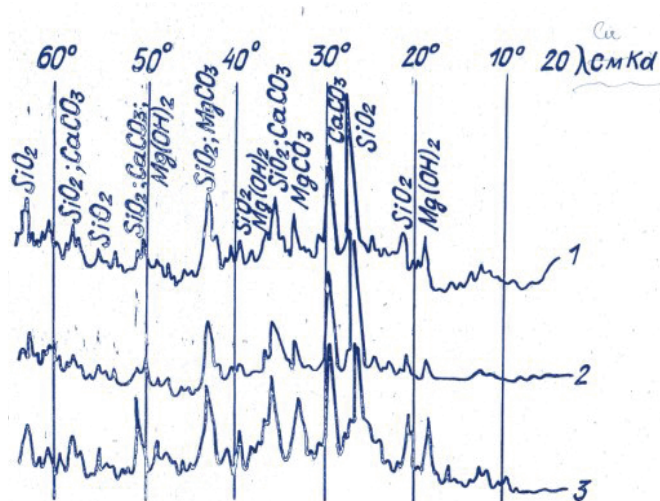


Рис. 1 Рентгенограммы гидратированного отсева дробления отвалного мартеновского шлака в возрасте: 1 – 1 сут.; 2 – 1 год; 3 – 2 года

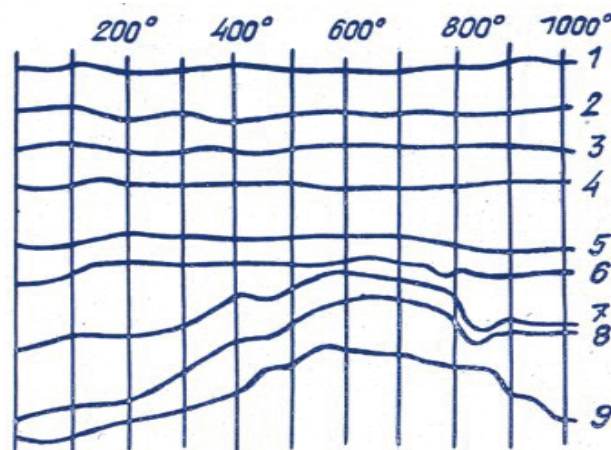


Рис. 2 Дериватогаммы гидратированного отсева дробления отвалного мартеновского шлака в возрасте: 1 – 1 сут.; 2 – 3 сут.; 3 – 7 сут.; 4 – 14 сут.; 5 – 1 мес.; 6 – 3 мес.; 7 – 6 мес.; 8 – 1 год; 9 – 2 года

Таблица 2.

Физико-механические свойства шлакового камня

№ п/п	Показатели	Время твердения							
		Сутки						Годы	
		0	1	28	60	90	180	1	2
1.	Прочность при одноосном сжатии, МПа	—	0,2	1,0	1,64	1,82	5,73	13,68	14,21
2.	Коэффициент линейной деформации, %	—	0,35	1,44	1,53	1,49	1,48	1,48	1,63
3.	Общая потеря массы по ТГ, %	4,62	5,12	6,85	7,65	6,34	8,19	8,62	11,81
4.	Содержание связанной воды, %	2,57	2,95	4,55	4,91	3,47	4,78	3,91	4,64
5.	Содержание CO <sub>2</sub> , %	2,05	2,17	2,30	2,74	2,87	3,40	4,71	6,17
6.	Водородный показатель pH	10,13	10,35	9,28	9,31	9,38	9,35	9,41	8,90

Ближайшие соседние точки гелевых новообразований значительно отличаются друг от друга по химическим элементам и их количеству, например, Na, Mg, Ca и др. (рис. 3).

Первый период синерезиса геля – 60-90 суток: уменьшаются все показатели системы шлак-вода, кроме pH (табл. 2); понижается коэффициент линейной деформации (на 0,04 %) и содержание связанной воды (с 4,91 % до 3,47 %), которое можно объяснить её отжатием по системе капилляров в процессе старения геля. При этом происходит усадка геля и общее сжатие образца. Часть отжатой воды вместе с влагой атмосферы по образовавшимся трещинам синерезиса поступает к негидратированным обнаженным поверхностям шлаковых частиц, растворяет их и увеличивает pH системы.

Коэффициент линейной деформации образцов до двухлетнего возраста растет до 1,63 %, уменьшаясь только в периоды 60-90 суток и 180 суток - 1 год (табл. 2). Содержание связанной воды за исключением периодов 60-90 суток и 180 суток - 1 год растет за счет увеличения количества геля, и, соответственно, воды различной степени связанности.

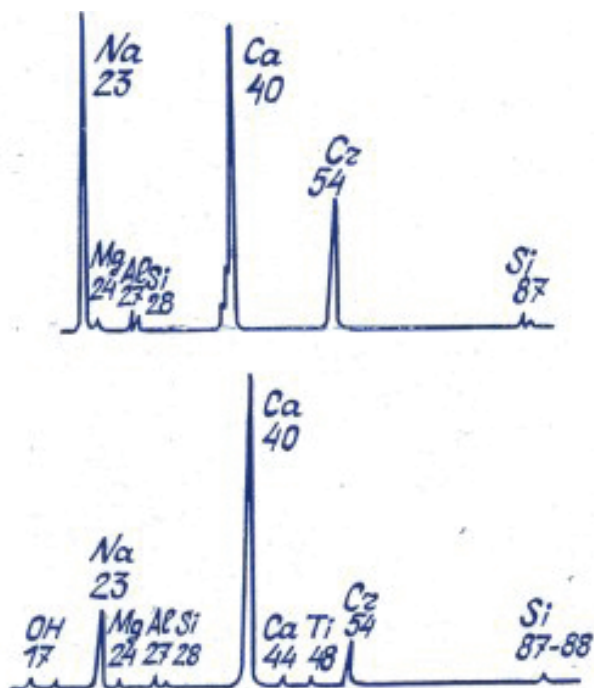


Рис. 3. Лазерные микромасс-спектрограммы гелевых новообразований гидратированного отвалного мартеновского шлака в возрасте 28 суток

Упрочнение материала в период 60-90 суток происходит заметно медленнее, что объясняется появлением и развитием систем трещин синерезиса.

Второй период синерезиса геля – между 180 сутками и одним годом (табл. 2). Основное его отличие заключается в гораздо меньшем изменении всех показателей, что свидетельствует о значительном уплотнении геля и в связи с этим замедлении процесса синерезиса.

Таким образом, упрочнение при гидратации мартеновского шлака можно условно разделить на шесть этапов, из которых три (60-90 суток, 180 суток –

1 год, 2 года и более) можно считать этапами синерезиса, а три предшествующие им – как этапы гидролиза и гидратации шлака.

Гидратация шлаковых минералов приводит к образованию пересыщенного раствора, выделению новой коллоидно-дисперсной фазы, включающей гидраты минерала шлака. Вместе с частицами исходного шлака гидраты образуют коагуляционную структуру. Насыщение раствора поддерживается постоянным растворением новых шлаковых частиц. Поэтому коагуляционная структура формируется и развивается в условиях пересыщения раствора. Увеличение коагуляционных контактов в поровом пространстве негидратированных шлаковых частиц приводит к их уплотнению.

Синерезис и контракция уплотняют гелевый слой новообразований, сближают частицы твердой фазы шлака. Оба явления приводят к образованию микротрещин геля. По этим трещинам к внутренней поверхности проникает щелочной раствор, растворяющий открывшуюся поверхность шлаковых частиц. Образующийся при этом гель новой генерации «залечивает» трещины и упрочняет образец. В то же время в других точках формируются новые системы трещин. Прочность материала повышается, в основном благодаря общему уплотнению геля, но это увеличение носит не общий, а объемно-статистический характер.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, формирование гелевой структуры новообразований при гидратации отвалного мартеновского шлака доказывает следующее:

1. Неизменность рентгенограмм, за исключением рефлексов карбонатов (кальцитов, магнезитови др.).
2. Регистрация на кривых ДТА в течение всего срока твердения экзотермических эффектов при температурах 100-700 °С, характеризующих кристаллизацию геля при нагревании. С течением времени экстремум экзоэффекта смещается в область более высоких температур вследствие уплотнения геля.
3. Наличие на поверхности шлаковых частиц исключительно гелеподобных натечных новообразований и крайне редких кристаллоподобных тел.
4. Гетерогенность на микроуровне гелевых новообразований как по составу химических элементов, так и по их количественному соотношению, что однозначно доказывается лазерным микромассанализом и рентгеновским микроанализом.
5. Образование характерных для геля трещин синерезиса, их «залечивание» и появление новых, часто пересекающих существующие.

### Список литературы

1. Физико-механические свойства цементов, модифицированных отходами производства минеральной ваты. [Текст] / [Ерофеев В. Т. и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова, 2018. – № 10. – С. 10-15.
2. Изучение гранулометрического и химического составов шлаков. [Текст] / [А. В. Зайчук, Я. И. Белый, Н. А. Мина-

- кова, Е. В. Шовкопляс и др.] // *Металл и литье Украины*. – К, 2011. – № 7 (218) – С. 34-38.
3. Братчун, В. И. Потребительские свойства строительных материалов с использованием отсева дробления отвальных мартееновских шлаков. [Текст] / В. И. Братчун, Н. И. Нагорная. – Макеевка: ГОУ ВПО «ДОННАСА», 2018. – 97 с.
  4. Котлярский, Б. С. Долговечность асфальтобетонных покрытий и факторы, способствующие разрушению структуры асфальтобетона в процессе эксплуатации [Текст] / Б. С. Котлярский, О. А. Военко. – М.: Технополиграфцентр, 2007. – 136 с.
  5. Теоретико-экспериментальные принципы получения модифицированных дорожных асфальтобетонов повышенной долговечности : монография [Текст] / В. И. Братчун [и др.]. – Донецк : Цифровая типография, 2020. – 275 с.
  6. Пименов, А. Т. Концептуальные подходы к применению металлургических шлаков при производстве строительных материалов различного назначения / А. Т. Пименов, Л. В. Ильина, О. Е. Смирнова // *Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона* – 2018. Т1 №1 (9). С. 179-182.
  7. Братчун, В. И. Отходы промышленности Донбасса – эффективные компоненты дорожных дегтебетонных и асфальтобетонных смесей / В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов, В. В. Жеванов, А. И. Сазанов // *Строитель Донбасса*, № 3. – 2022, С. 45-50.
  8. Огородникова, Е. Н. Вторичные ресурсы для дорожной индустрии – золы теплостанций и шлаки горной металлургии [Текст] / Е. Н. Огородникова, Т. А. Барботкина, В. А. Мырмин. – М. : РУДН, 2013 – 243 с.
  9. Попов, В. В. Эффективность использования текущих и сталеплавильных шлаков Краматорского металлургического завода для дорожного строительства [Текст] / В. В. Попов, В. П. Давиденко // *Современные проблемы строительства*. – Донецк : Донецкий ПромстройНИИ-проект, 2002. – Т1. – С. 188-193.
  10. Братчун, В. И. Вяжущие свойства отсева дробления отвальных мартееновских шлаков и их активация химическими добавками / В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, В. В. Жеванов, О. Н. Нарижная и др. // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. – Макеевка, 2018. №1 (129). – С. 5-10.
  11. Братчун, В. И. О закономерностях формирования структуры и свойств асфальтошлакобетонов, приготовленных на жидких битумах, модифицированных латексом BUTONAL NS 198 / В. И. Братчун, В. В. Жеванов, Е. А. Ромасюк // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. – Макеевка, 2020 г. – №1(141). – С. 53-59.